CHALKOGENE IM SILICIUMGITTER- GASPHASENTRANSPORT, EPITAXIE, EIGENSCHAFTEN

Claus Holm

1981

CHALKOGENE IM SILICIUMGITTER– GASPHASENTRANSPORT, EPITAXIE, EIGENSCHAFTEN

Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereiches Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Claus Holm

aus

Mitterteich

München

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Professor Dr. E. Sirtl

2. Berichterstatter: Professor Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 7. 1981

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Meinen Eltern und Großeltern

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 1977 bis Dezember 1980 im Consortium f. elektrochem. Ind., München, durchgeführt.

Die Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Sirtl. Meinem geschätzten Doktorvater danke ich herzlich für die Auswahl des Themas und die vielen fruchtbringenden Diskussionen und Anregungen.
Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. A. Weiß für wertvolle Hinweise.

Mein Dank gilt dem Consortium (Forschungs- und Entwicklungsgesellschaft der Wacker-Chemie), insbesondere den Herren Dr. M. Wick und Dr. F. Müller, ehemaliger und derzeitiger Leiter des Consortiums, für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes und der vorzüglichen Ausrüstung, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.
Den Herren Dr. J. Dietl, Dr. H. Seiter (beide Heliotronic, Burghausen) und Dr. H. Kölker (Consortium) danke ich für Ihr Interesse und Ihre Unterstützung im Verlauf dieser Arbeit.
Weiterhin danke ich den Herren W. Helmberger, H. Daxer und W. Günther für Werkstattarbeiten, Herrn H. Leigeber und Fr. A. Leigeber für die Durchführung und Auswertung der elektrischen Messungen, den Herren J. Pahl und R. Keller (beide Wacker-Chemitronic) für die Unterstützung bei Computerberechnungen, Fr. S. Ehmann (Consortium) für die Anfertigung von Schliffbildern und Fotos, Herrn E. Pfaffenhuber (Wacker-Chemie) für Aufnahmen am Rasterelektronenmikro-

skop, den Herren Dr. K. Solbrig und Dr. A. Oeder (beide Wacker-Chemie) für die Messung von Infrarotspektren und Röntgenfluoreszenzaufnahmen.

Außerdem danke ich für physikalische Messungen und wertvolle Diskussionen den Herren Dr. P. Wagner (MPI-Stuttgart) für Infrarot-, Hall-Effekt- und DLTS-Messungen, Prof. Dr. J. Schneider und Dr. O. Schirmer (beide IAF-Freiburg) für Infrarot- und ESR-Messungen sowie Herrn Prof. Dr. H. G. Grimmeiss (Department of Solid-State-Physics, Universität Lund, Schweden) für Fotokapazitätsmessungen.

Für analytische Bestimmungen des Chalkogengehalts in Silicium gilt mein Dank den Herren Dr. H. Seiter und Dr. A. Hurrle (IAF-Freiburg).

Die Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) unter den Vertragsnummern NTF 0845/0846 gefördert.

Inhaltsverzeichnis Seite

1.	Einleitung	1
1.1.	Zielsetzung	1
2.	Experimenteller Teil	3
2.1.	Verwendete Chemikalien	3
2.2.	Transport im strömenden System	4
2.2.1.	Beschreibung der Apparatur	4
2.2.2.	Beschreibung der Versuche im strömenden System	6
2.3.	Transport im geschlossenen System	7
2.3.1.	Ampullen zum unbekeimten Wachstum (Pseudo-Bridgman)	7
2.3.2.	Ampullen für die Züchtung dünner Epitaxialschichten	7
2.3.3.	Ampullen für die Züchtung dicker Epitaxialschichten	8
2.3.4.	Herstellung der Ampullenbauteile, ihre Reinigung und Zusammenbau der Ampulle	8
2.3.5.	Das Problem der Einwaage sehr kleiner Schwefelmengen	10
2.4.	Diffusion im geschlossenen System	13
2.5.	Durchführung der Hochtemperaturreaktionen	14
2.5.1.	Vorbereitung der Ampullen zum Transport und zur Diffusion	14
2.5.2.	Öfen für die Versuche	17
2.5.3.	Unbekeimtes Wachstum	19
2.5.4.	Aufwachsung dünner Epitaxialschichten	19

Seite

2.5.5. Aufwachsung dicker Epitaxialschichten..... 21

2.5.6. Diffusion von Chalkogenen in Silcium..... 22

2.6. Quantative und qualitative Analyse des Chalkogengehalts im Silicium..... 22

2.6.1. Funkenmassenspektrometer für Festkörper..... 23

2.6.2. Neutronenaktivierungsanalyse..... 24

2.6.3. Emissionsspektralanalyse mit Plasmaanregung (Induction-coupled plasma: ICP)..... 24

3. Die Systeme Silicium - Chalkogen..... 26

3.1. Allgemeine Eigenschaften fester Siliciumdichalkogenide..... 26

3.2. Allgemeine Eigenschaften fester Siliciummonochalkogenide..... 29

3.3. Thermodynamische Daten von Siliciumchalkogeniden und ihren Homologen (Ge, Sn, Pb).... 30

3.3.1. Literaturübersicht über die Siliciumchalkogenverbindungen..... 31

3.3.2. Diskussion der Standardbildungsenthalpien der Siliciumchalkogenide..... 33

3.4. Schätzverfahren zur Ermittlung fehlender oder korrekturbedürftiger Daten von Chalkogenverbindungen der 4. Hauptgruppe (Si bis Pb)..... 35

3.4.1. Standardbildungsenthalpien gasförmiger Chalkogenide..... 35

Seite

3.4.1.1. Standarbildungsenthalpien gasförmiger Monochalkogenide..... 36
3.4.1.2. Standardbildungsenthalpien gasförmiger Dichalkogenide..... 36
3.4.2. Methode zur Abschätzung von Standardbildungsenthalpien gasförmiger oder fester Verbindungen sowie deren Sublimationsenthalpien und Sublimationstemperaturen (vorgestellt am Beispiel von $\Delta H^{o}_{f(298)}[SiS_2(g)]$. 41
3.3. Standardentropien gasförmiger Chalkogenide der 4. Hauptgruppe..... 43
3.4.3.1. Monochalkogenide..... 43
3.4.3.2. Dichalkogenide..... 43
3.5. Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen mit dem Computerprogramm EQUICA..... 48
3.5.1. Arbeitsweise des Computerprogramms..... 48
3.5.2. Auswahl der Reaktionsteilnehmer und -produkte..... 49
3.5.3. Berechnung der Gibbs´schen Enthalpie der zu betrachtenden Species in Abhängigkeit von der Temperatur (P = 1 atm)..... 49
3.6. Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen im System Silicium - Chalkogen..... 49
3.6.1. Verhältnisse im System Silicium - Schwefel ohne Silciumbodenkörper..... 49

Seite

3.6.1.1. Graphische Darstellung der Rechenergebnisse..... 52

3.6.1.2. Diskussion der Rechenergebnisse im Zusammenhang mit Dampfdruckmessungen an Siliciumdichalkogeniden zur Bestimmung thermodynamischer Daten (SiS_2, $SiSe_2$)..... 52

3.6.2. Verhältnisse im System Silicium - Chalkogen mit Siliciumbodenkörper..... 56

3.6.2.1. Graphische Dastellung der Rechenergebnisse..... 56

4. Transport von Silicium mit Chalkogenen..... 58

4.1. Auswirkungen der thermodynamischen Verhältnisse in den Systemen Silicium - Chalkogen auf das Transportgeschehen..... 58

4.1.1. Gasphasenlöslichkeit..... 58

4.2. Berechnung der Transportrate..... 59

4.3. Deutung des Transportgeschehens auf der Grundlage der thermodynamischen Eigenschaften der einzelnen Systeme Silicium - Chalkogen..... 63

4.3.1. Für den Gastransport geeignete Reaktionen.... 63

4.3.2. Mechanismus des chemischen Transports- Quantitative Beschreibung mit Hilfe der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen..... 64

Seite

4.4.	Optimierung der Transportbedingungen zur epitaxialen Abscheidung von Silicium	66
4.5.	Diffusion von Chalkogenen in Silicium	69
4.5.1.	Physikalische und thermodynamische Gesichtspunkte	69
5.	Kristallmorphologie des transportierten Siliciums	72
5.1.	Abscheidung von Silicium auf artfremdem Substrat	72
5.1.1.	Kristallformen im strömenden System	72
5.1.2.	Kristallformen im geschlossenen System	73
5.1.2.	Abscheidung von Silicium auf gleichartigem Substrat ($\langle 111 \rangle$-Orientierung) Aufwachsschichten im System Silicium - Chalkogen	73
6.	Physikalische Eigenschaften von Chalkogenen in Silicium	82
6.1.	Löslichkeit im Einkristall	82
6.2.	Elektrisches Verhalten	88
6.2.1.	Messung des spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur	88
6.2.2.	Elektrische Bestimmung der Störstellenniveaus	89
6.3.	Messung von Infrarotspektren	94
6.4.	Elektronenspinresonanzuntersuchungen	98
6.5.	Diskussion der Meßdaten	101
7.	Zusammenfassung	104

Seite

Anhang..... 107

Verzeichnis der verwendeten Symbole..... 108

Tab. 19: Thermodynamische Daten von Siliciumchalkogeniden..... 109

Literaturverzeichnis..... 119

1. Einleitung

Die Erschließung der Wechselwirkung von Silcium mit den Chalkogenen Schwefel, Selen und Tellur fand, abgesehen von einigen allgemeineren Untersuchungen im vergangenen Jahrhundert, hauptsächlich in jüngster Zeit statt. Als erster Abschnitt ist hier wohl die Reindarstellung fester Produkte und deren Strukturaufklärung zu nennen [1-31], während ein weiterer der Ermittlung der thermodynamischen Daten fester bis gasförmiger Stoffe gewidmet war [4a,b, 32-62]. Ehe die letztgenannte Phase eine hinreichende Übersicht hätte bieten können, wurden bereits Reaktionen im Sinne eines chemischen Massetransports über die Gasphase sowie deren Reaktionsprodukte untersucht [63-79]. Das jüngste Interessengebiet, das eine enge Zusammenarbeit zwischen Chemie und Physik erfordert, befaßt sich mit atomaren Einzeldefekten in den aus derartigen Milieus gebildeten Siliciumkristallen [84-132]. Keines der drei letztgenannten Gebiete ist bis heute zu einem gewissen Abschluß gekommen. Die vorliegende Arbeit bemühte sich um eine Aufbereitung des bisher zugänglichen, einschlägigen Schrifttums und nimmt für sich in Anspruch, erstmalig und nicht zuletzt durch eigene experimentelle Beiträge hier eine übersichtliche Betrachtung der Zusammenhänge angeboten zu haben.

1.1. Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit ging von der Fragestellung nach der Verhaltensweise von Schwefel in Silicium im Verlauf bestimmter Herstellungs- und Raffinationsprozesse aus. Der

Literatur entnommene Daten über schwefeldotiertes Silicium waren mangelhaft und teilweise widersprüchlich. Dies wurde zum Anlaß genommen, Schwefel unter höchstreinen Bedingungen in Silicium einzubauen. Die Verwendung chemischer Transportreaktionen über eine gasförmige Silicium-Chalkogen-Phase sollte gleichgewichtsnahe Wachstumsbedingungen und eine homogene Verteilung des Dotierstoffs im Kristall ermöglichen. Eines der Hauptziele der vorliegenden Arbeit war die Herstellung geometrisch günstiger Einkristalle hinreichender Größe mit Hilfe einer optimierten Präparationstechnik auf der Grundlage der epitaxialen Abscheidung von Silicium auf monokristallinen gleichartigen Substraten. Dem mußte aber ein eingehendes Studium des Transportverhaltens von Silicium im Beisein von Chalkogenen vorausgehen. Neben dem Ausloten experimenteller Bedingungen waren hier thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen unerläßlich. Schließlich war geplant, unter vergleichbaren reaktiven wie apparativen Bedingungen sowohl gasgewachsene als auch diffundierte Siliciumproben für die Fälle Schwefel, Selen und Tellur herzustellen und zu vergleichen. Die physikalischen Eigenschaften solcher Einkristallschichten sollten es dann im Sinne ihrer graduellen Abstufung innerhalb der 6. Hauptgruppe erlauben, Modellvorstellungen über den Bindungszustand der Chalkogene im Siliciumgitter zu entwickeln.

2. Experimenteller Teil

2.1. Verwendete Chemikalien

Für die Versuche im strömenden System stand polykristallines, halbleiterreines Silicium zur Verfügung (Wacker-Chemitronic). Das gepulverte Silicium (Korngröße: 500 µ) wurde mit konzentrierter Natronlauge (reinst, Baker) geätzt, mehrmals mit bidestilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Schwefel-Wasserstoff war 99 %-ig (Messer-Griesheim) und wurde einer Gasflasche entnommen. Um Wasserspuren aus dem Gas zu entfernen, wurde es vor der Reaktion über P_2O_5 geleitet. Als Träger- bzw. Inertgase dienten die nachgereinigten Gase Argon, Stickstoff und Wasserstoff (Linde). Wasser- und Sauerstoffspuren wurden mit Oxysorb-patronen (Linde) entfernt. Das Transportrohr wurde vor jeder Reaktion mit einem Gemisch aus Flußsäure/Salpetersäure (1:1, pa. Merck) gereinigt und vor dem ersten Versuch bei 1150°C mehrere Stunden geglüht, um das im Quarzglas befindliche Wasser auszutreiben.

Für die Transportreaktionen im geschlossenen System wurden p- und n-dotierte Siliciumeinkristallscheiben eingesetzt (Wacker-Chemitronic). Die Siliciumscheiben wurden vor dem Einsatz in die Quarzampullen entweder mit konzentriertem NaOH (reinst, Baker) bei ca. 80°C geätzt oder mit einem Gemisch aus Flußsäure/Salpetersäure, Essigsäure (3:2:2, suprapur, selectipur, Merck) "chemisch poliert" und anschließend mehrmals mit bidestilliertem Wasser im Ultraschallbad gewaschen. Die Chalkogene besaßen folgende Rein-

heitsgrad:

Schwefel (59, Roth)

Selen (59, Balzers)

Tellur (69, 2x zonengezogen, Cominco)

Zur Reinigung der Quarzampullen und -teile wurde ein Gemisch Flußsäure/Salpetersäure (1:1, suprapur, selectipur, Merck) verwendet. Vor dem Zusammenschweißen wurden sie mehrmals in bidestilliertem Wasser im Ultraschallbad gewaschen.

2.2. Transport im strömenden System

2.2.1. Beschreibung der Apparatur

Für das strömende System wurde ein Quarzrohr (Durchmesser: 45 mm) mit zwei Flanschen aus V4A-Stahl an beiden Enden eingesetzt (Abb. 1). Der vordere Flansch (1) war mit einem Gasleitungssystem verbunden, das eine Dosierung von verschiedenen Gasen sowie Gasgemischen erlaubte. Der hintere Flansch (9) war mit einem Sichtfenster (10) aus Quarz und einem Gasausgang (11) versehen. Mit je zwei Vitonringen wurde das System gegen Lufteintritt abgedichtet. Durch ein dünnes Quarzrohr (2) trat das Reaktionsgas H_2S zusammen mit einem Trägergas in das Transportrohr ein. Die Dosierung erfolgte mit einem korrosionsfesten Druckminderer und wurde gleichzeitig mit einem geeichten Gasblasenzähler (hydroxylgruppenfreies Siliconöl) kontrolliert. Durch einen weiteren Zugang (3) konnte der tote Raum vor Beginn der Reaktion gespült werden. Während beim Spülen des Rohres die Gasmenge über ein Rotameter kontrolliert wurde, geschah dies bei der Reaktion

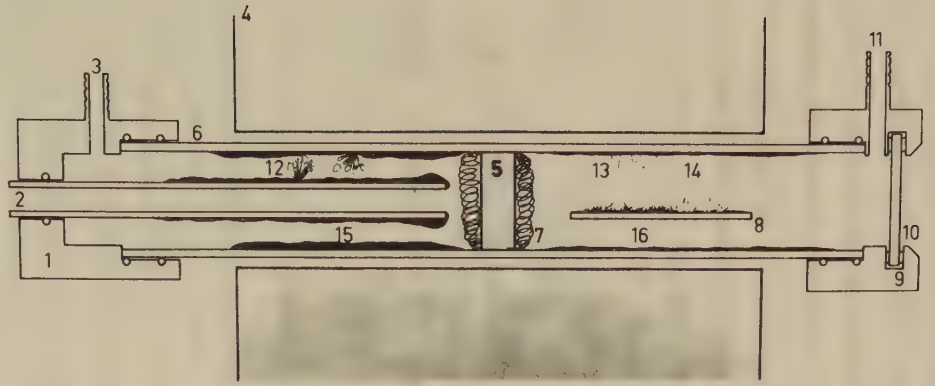


Abb. 1: Transportanordnung im strömenden System

1. vorderer Flansch, 2. Eintrittsrohr für H_2S, 3. Zugang für Schutzgasspülung, 4. Ofen, 5. Siliciumpulver, 6. Transportrohr, 7. Quarzwolle, 8. Objektträger aus Quarzglas, 9. hinterer Flansch, 10. Sichtfenster, 11. Ausgang für Gasgemisch, 12. SiS_2-Hohlkristalle, 13. Silicium-Whiskerkristalle und SiS_2-Kristallformen, 14. Silicium-Whiskerkristalle, 15. feinkristallines SiS_2, 16. SiS_x (x = 1-2) - Verbindungen und kristallines Silicium

mit Gasblasenzählern, da hier die Strömungsgeschwindigkeit sehr gering war.

In der Mitte des Transportrohres war Siliciumpulver (5) mit Hilfe zweier Quarzwollepfropfen (7) über den gesamten Rohrquerschnitt in einer 1 - 2 cm dicken Schicht verteilt, um eine möglichst gute Umsetzung mit dem Schwefel zu gewährleisten. Im Disproportionierungsbereich war ein Objektträger aus Quarzglas (8) in der Rohrmitte eingebracht, auf dem sich die Reaktionsprodukte abschieden. Durch den hinteren Flansch (9) traten Träger- und Reaktionsgas über ein anschließendes Waschflaschensystem aus dem Transportrohr aus.

2.2.2. Durchführung der Versuche im strömenden System

Das für die Reaktion vorbereitete Transportrohr (Abb. 1) wurde über die beiden Zuführungen (2,3) 2 Stunden mit etwa 20 l Inertgas gespült. Bei laufender Schutzgasspülung wurde auf 1150°C aufgeheizt (ca. 3 Std.). Bei dieser Temperatur wurde der Inertgasstrom verringert und H_2S zugemischt (Verhältnis H_2S : Schutzgas = 1:3). Das Gasgemisch gelangte ausschließlich durch den Zugang (2) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 - 2 l/h in das Reaktionssystem. Die abgeschiedenen Reaktionsprodukte ließen sich durch das Sichtfenster bequem beobachten. Die Reaktionszeiten betrugen 1 - 2 Tage. Zur Beendigung der Reaktion wurde der H_2S-Strom abgestellt, die Schutzgasspülung jedoch beim Abkühlen auf Raumtemperatur beibehalten.

2.3. Transport im geschlossenen System

2.3.1. Ampullen zum unbekeimten Wachstum (Pseudo-Bridgman)

Die Form dieser Quarzampullen zeigt Abb. 2a. Als zu transportierendes Silicium wurde gebrochenes ein- oder polykristallines Material eingesetzt. Der obere Teil bestand aus einer Quarzkappe mit Evakuierungsrohr, das nach dem Auspumpen bei B abgeschmolzen und in der Knallgasflamme abgezogen wurde (vgl. Abb. 5a,b; Abschnitt 2.5.1.)

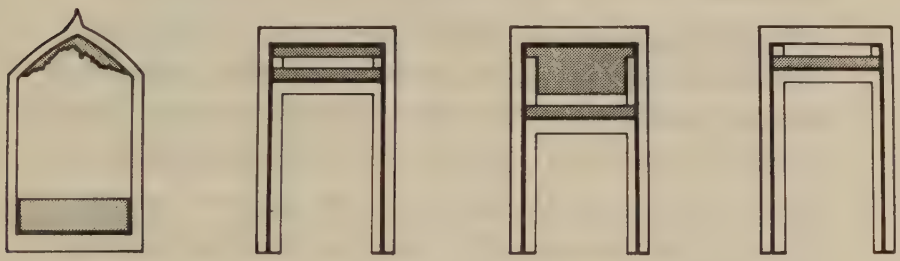


Abb. 2: Ampullenformen im geschlossenen System

a) Pseudo-Bridgman
b) dünne Epitaxialschichten
c) dicke Epitaxialschichten
d) Diffusion

Die schraffierten Teile bedeuten Silicium

2.3.2. Ampullen für die Züchtung dünner Epitaxialschichten

In Abb. 2b, 5a ist die Anordnung der Abscheidung dünner Epitaxialschichten in einer dafür konstruierten Quarzampulle dargestellt. Während das eigentliche Transportsystem aus

zwei, durch einen Quarzzwischenring (5) getrennten Siliciumscheiben (4) bestand, bildete die Quarzampulle (2) mit ihrem eingepaßten und eingeschmolzenen Quarzstempel (3) lediglich eine druckstabilisierende Umhüllung. Mit dieser Ampullenform ließ sich das Volumen des Gasraums genau berechnen und ein "toter Raum" weitgehend vermeiden.

2.3.3. Ampullen für die Züchtung dicker Epitaxialschichten

Diese Art bildete eine Variante des epitaxialen Aufwachsprozesses (Abb. 2c, 6b). Während bei den dünnen Schichten (Dicke ca. 1 mm) der Abstand zwischen Substratscheibe und Quellenmaterial bis zur vollständigen Abtragung weitgehend konstant blieb, mußte zur Erfüllung dieser Bedingung die "Aufhängung" des abzutragenden Siliciumblocks geändert werden. Dies gelang mit einem planparallel geschliffenen Quarzring (2), der seinerseits auf der Substratscheibe auflag und in den ein Siliciumblock mit überstehendem Rand eingepaßt wurde. Damit konnte ein gewünschter Abstand wie bisher eingestellt werden, der nun während des Aufwachsprozesses von unten nach oben wanderte. Alle anderen Elemente der Ampulle blieben gegenüber der Abscheidung dünner Epitaxialschichten unverändert.

2.3.4. Herstellung der Ampullenbauteile, ihre Reinigung und Zusammenbau der Ampulle

Da der Erfolg der Epitaxie größtenteils von der exakten Geometrie der Quarzampullen abhängt, soll an dieser Stelle eine genaue Beschreibung ihrer Herstellung gegeben werden (Abb. 3).

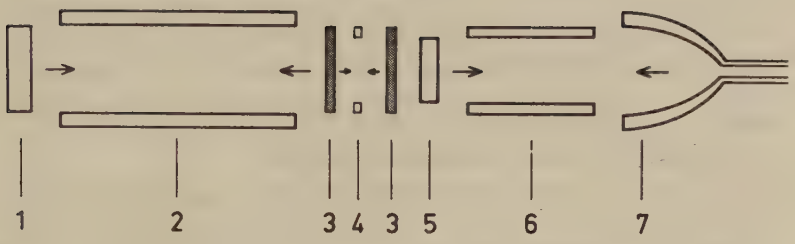


Abb. 3: Explosionszeichnung einer Epitaxieampulle - Anordnung zum Evakuieren

1. Bodenplatte, 2. Mantelrohrstück, 3. Siliciumscheiben (0,5-1 mm), 4. Quarzzwischenring (0,4-0,5 mm), 5. Bodenplatte des Quarzstempels, 6. Quarzrohrstück, 7. Quarzkappe mit Evakuierungsrohransatz

Die Bodenplatten (1,5) für die Ampulle (2) und den Quarzstempel (6) wurden aus einem Quarzstab so zurechtgeschliffen, daß sie einmal genau in die entsprechenden Rohrstücke paßten, zum anderen senkrecht zur Stabachse, planparallel geschliffen wurden. Die Dicke dieser Böden wurde konstant gehalten, um reproduzierbare Reaktionsbedingungen zu gewährleisten. Die Quarzrohrstücke wurden ebenfalls an beiden Enden plan geschliffen. Bevor die Quarzscheiben in die Rohrstücke eingeschweißt wurden, war eine gründliche Reinigung in HF/HNO_3-Bädern (1:1) steigender Reinheit notwendig, um die Reste des Schleiföls sowie die metallischen und kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen von den geschliffenen Teilen abzuätzen. Zwischen den verschiedenen Bädern (insgesamt 3)

wurden sie mehrmals mit bidestilliertem Wasser gewaschen. Die Handhabung der Quarzteile erfolgte mit Hilfe von eigens dafür gefertigten Quarzzangen und -pinzetten, da sich beim Umgang mit Metall- oder Teflonpinzetten immer wieder Verunreinigungen an der Oberfläche absetzten.
Um beim Einschmelzen der Bodenplatten ein Verkippen zu verhindern - die Quarzrohre waren nie ganz rund - kam die Bodenplatte auf einem Hilfsstempel, der in die Rohrstücke geführt wurde, zu liegen. Nachdem die Quarzscheiben an mehreren Stellen angeheftet worden waren, wurde der Hilfsstempel ein Stück zurückgezogen, um beim Zuschweißen nicht an der Bodenplatte anzuschmelzen. Die Auflagefläche des Quarzstempels für die Siliciumscheiben (5) wurde daraufhin noch einmal plangeschliffen,um Unebenheiten zu beseitigen. Nach Füllung der Ampulle wurde eine Quarzkappe mit Ansatzrohr angeschmolzen.

2.3.5. Das Problem der Einwaage sehr kleiner Schwefelmengen

Da die beschriebene experimentelle Anordnung sehr kleine Gasvolumina erzwingt (0,05 - 0,5 cm^3), bewegen sich die Mengen an Transportmittel ebenfalls in sehr kleinen Dimensionen. Sie liegen im Falle Schwefel im Bereich von wenigen Hundertstel bis zu einem Zehntel Milligramm. Der Umgang mit derartig kleinen Schwefelmengen bringt erhebliche Schwierigkeiten mit sich: zum einen ist der Fehler der Einwaage sehr groß, zum anderen ein quantitatives Umfüllen des eingewogenen Schwefelpulvers in die Vorrichtung zum Evakuieren nicht möglich (vgl. Abb. 4a,b). Es wurde deshalb nach einer vom Wägen unabhängigen Massenbestimmung gesucht. Die Lösung lag im Ausmessen des

Volumens einer bestimmten Schwefelmenge in einer Kapillare. Flüssiger Schwefel wurde unter Luftausschluß in Quarzkapillaren "eingefüllt" und darin möglichst schnell erstarrt. Die in Abb. 4a dargestellte Anordnung mit Schwefel wurde über Nacht ca. 15 h bei Raumtemperatur mit einer Öldiffusionspumpe evakuiert. Beim Vorpumpenvakuum von 10^{-1} Torr wurde der Schwefel im Vorratsbehälter (1) mit der Gebläseflamme geschmolzen. Anhaftendes SO_2 und Wasserdampf wurden zusammen mit etwas Schwefeldampf durch mehrmaliges Fächeln der Wasserstoffflamme entlang der Kapillare zur Pumpe hin weitgehend aus dem System entfernt. Nachdem bei A abgeschmolzen worden war (Druckanzeige: $3 \cdot 10^{-6}$ Torr), wurde der Schwefel verflüssigt und vorsichtig in den Trichter zur Kapillare hin einfließen lassen (ein echter Kapillareffekt des flüssigen Schwefels wurde nicht beobachtet). Eine gleichmässige Erwärmung auf der gesamten Kapillarlänge in einem Flüssigkeitsbad (hier konz. H_2SO_4) erwies sich als günstig (Abb. 4b). Nachdem die Badtemperatur 110°C erreichte, drang der flüssige Schwefel einige Zentimeter in die Kapillare ein. Mit einem Bunsenbrenner wurde das Vorratsgefäß auf ca. 300 - 400°C erhitzt, um über der Schmelze einen Schwefeldampfdruck von ca. 1 bar zu erzeugen. Dadurch wurde die Flüssigkeitssäule bis zum Ende der Kapillare getrieben. Nun wurde die Badtemperatur von unten her mit einem Preßluftringgebläse (3) erniedrigt, bis der Schwefel vom Ende der Kapillare her zu kristallisieren begann. Während die Kristallisationsfront nach oben fortschritt, mußte der Schwefel darüber flüssig gehalten werden, um keine Lücken in der festen Schwefelsäule zu hinterlassen.

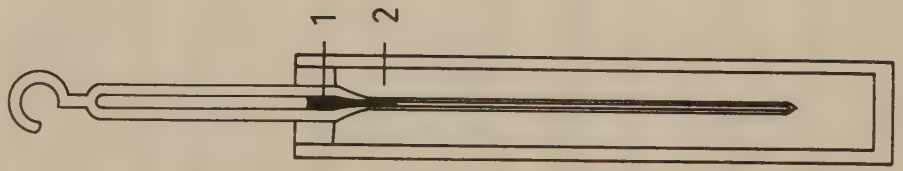


Abb. 4: "Einfüllen" von Schwefel in Quarzkapillaren

a) Evakuieren der Anordnung

1. Schwefel (geschmolzen und erstarrt)

A: Abschmelzstelle nach Evakuieren

b) Füllen der Kapillare

1. Schwefel, 2. Badflüssigkeit, 3. Kühlgebläse

c) Ausmessen des Innendurchmessers

d) Bruchfläche einer mit Schwefel gefüllten Kapillare (ca. 50 x)

Der Schwefel mußte dabei gerichtet und außerdem möglichst schnell als feinkristalline Säule zur Erstarrung gebracht werden (bei langsamer Kristallisation bilden sich gerne große Kristalle mit Hohlräumen).
Nun wurde das Mittelstück der Kapillare (mit konstantem Innendurchmesser) herausgeschnitten und der Durchmesser der beiden Enden unter dem Mikroskop ausgemessen (Abb. 4c,d). Aus der Dichte (2,07) und dem Volumen ließ sich die Masse berechnen. Ein entsprechend langes Stück der Kapillare konnte nun mit einem Widiastahl abgeschnitten werden (Abb. 4e).

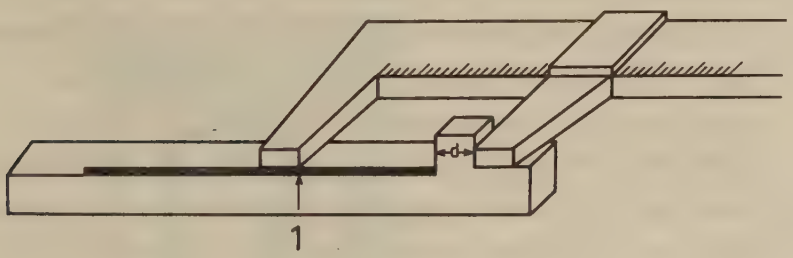


Abb. 4e) Abschneidevorrichtung
1. mit Schwefel gefüllte Kapillare

2.4. Diffusion im geschlossenen System

Die dazu konstruierten Ampullen resultierten aus den Erfahrungen der Transportreaktionen im geschlossenen System (Abb. 2d). Der Inhalt bestand aus einer zu diffundierenden Siliciumscheibe und einem daraufliegenden Quarzring. Dieser garantierte ein bestimmtes Volumen über der Siliciumscheibe,

das einen gewünschten Chalkogenpartialdruck einzustellen gestattete.

2.5. Durchführung der Hochtemperaturreaktionen

2.5.1. Vorbereitung der Ampullen zum Transport und zur Diffusion

Die für die verschiedenen Transportreaktionen und Diffusionsversuche vorbereiteten Ampullen - vgl. 2.3. - wurden nun noch mit einem Verlängerungsrohr zum Evakuieren versehen (Abb. 5a,b). Vor dem Evakuieren wurde die Ampulle noch einmal gereinigt, um anhaftende Fettreste und dergl. zu entfernen. Das Transportmittel befand sich in genügendem Abstand vom Ofen in einer Vertiefung des Evakuierungsrohrs (durch die Vibrationen des Pumpenmotors bestand die Gefahr des Verrutschens des Transportmittels). Die Ampullen wurden bei 1200°C mit einer Öldiffusionspumpe bis zu einem Druck von $3 \cdot 10^{-6}$ atm evakuiert (ca. 5 - 6 h Pumpzeit). Bei 1200°C wurde das im Quarz befindliche Wasser ausgetrieben. Außerdem dampfte die dem Silicium anhaftende SiO_2-Schicht als flüchtiges SiO aus dem Ampullenraum zur kälteren Temperatur und schlug sich im Evakuierungsrohr nieder. Nun wurde das System zunächst bei A abgeschmolzen und die Ampulle entweder mit dem Ofen oder auch außerhalb auf Raumtemperatur gebracht. Das Transportmittel konnte nun leicht in den Innenraum der Ampulle geschüttelt werden. Nach dem Verschmelzen bei B wurde das Chalkogen mit der Gebläseflamme

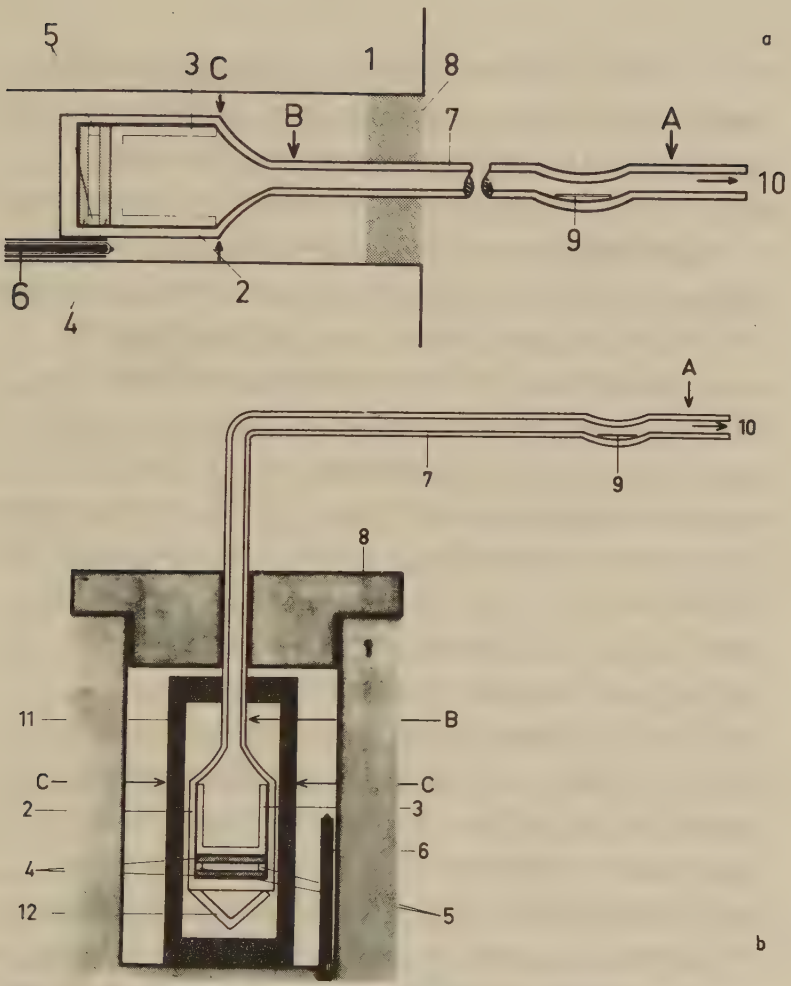


Abb. 5: Evakuierung von Quarzampullen im Ofen

a) horizontale Anordnung in einem Rohrofen

b) senkrechte Anordnung ohne Kontakt der Ampulle mit der Ofenrohrkeramik

1. Ofen, 2. Quarzampulle, 3. Quarzstempel, 4. Siliciumscheiben, 5. Quarzring, 6. Thermoelement, 7. Evakuierungsrohr, 8. Quarzwollepfropfen, 9. Quarzkapillare mit Schwefel (Selen- oder Tellurkristallstückchen), 10. Anschlußstück zur Pumpe, 11. Siliciumkäfig, 12. Quarzbügel

A,B,C: Abschmelzstellen

in die Gasphase gebracht und durch Eintauchen des Ampullenbodens in kaltes Wasser (bidestilliert) quantitativ in den Bereich der Siliciumscheiben kondensiert. Schließlich wurden Stempel und Ampullenmantel bei C verschmolzen, wobei der Ampullenboden immer genügend gekühlt werden mußte, so daß das Chalkogen nicht aus dem Transport- bzw. Diffusionsraum verdampfte. Anschließend wurde die Quarzkappe mit einer Diamantsäge an der Schmelzstelle C abgetrennt und die noch unebene Schnittfläche an der Diamantschleifbank senkrecht zur Längsachse plangeschliffen. Die Reinigung von Schleifölresten und anhaftenden Metallteilchen erfolgte wie bereits beschrieben (vgl. 2.3.4.). Bei den einfachen Transportampullen (vgl. Abb. 2a, 6a) wurde nach dem Abschmelzen bei A das Transportmittel in die Ampulle geschüttelt und danach bei B zugeschmolzen.

Die in der Abb. 5a dargestellte Anordnung erwies sich wegen des Kontakts der Ampulle mit der Ofenkeramik als ungünstig, da die dem Quarz anhaftenden Verunreinigungen, insbesonders eisenhaltige, möglicherweise während der langen Reaktionszeit durch die Ampullenwand diffundierten. Eine Verbesserung wurde in einer modifizierten Form der Anordnung nach Abb. 5a erreicht (Abb. 5b). Hier hing die Ampulle senkrecht in einem Tiegelofen ohne Kontakt zum Ofenrohr. Zusätzlich war sie noch in einem Käfig aus halbleiterreinem Silicium eingeschlossen, der eventuelle Verunreinigungen gettern sollte.

2.5.2. Öfen für die Versuche

Für die Transportreaktionen und Diffusionen im geschlossenen System standen Rohröfen (SiC-Heizrohre, bewickelte Heizrohre, Heraeus) und Tiegelöfen (Heraeus) zur Verfügung. Die Rohröfen wurden in senkrechter Anordnung betrieben. Das beiderseits des Temperaturmaximums abfallende Temperaturprofil - bei der senkrechten Anordnung war das Maximum über die Rohrmitte hinaus nach oben verschoben - erlaubte den Siliciumtransport in zwei verschiedenen Richtungen zu führen. Der für die Reaktion wichtige Temperaturbereich erstreckte sich 10 cm oberhalb und unterhalb des Maximums - für die Epitaxiereaktionen war er noch wesentlich geringer.

Einfache Transportreaktionen und Diffusionen konnten auch in Tiegelöfen durchgeführt werden. Hier befand sich das Temperaturmaximum am Tiegelboden (Bodenheizung). Dies bedingte einen Transport von unten nach oben ($T_2 > T_1$).

Die Temperaturregelung beruhte auf dem Prinzip der Zweipunktregelung. Die Meßstelle zur Regelung (Pt/PtRh-Thermoelemente) befand sich möglichst nahe an der Heizung, um Regelträgheiten zu unterdrücken. Die Temperatur wurde mittels Digitalmeßgeräten mit eingebauter Vergleichsstelle gemessen (Symmetra D, Metrawatt). Die Regelschwankungen um die Betriebstemperatur betrugen je nach Ofentyp $\pm$ 1 - 1,5°C.

Es zeigte sich im Lauf der Versuche, daß der Widerstand älterer SiC-Rohre bei 1200°C im Dauerbetrieb anstieg.

Dadurch sank bei festen Spannungswerten der Stromdurchgang und damit die Temperatur. Außerdem fiel das Temperaturprofil beiderseits des Maximums stärker ab. Notwendigerweise mußte besonders bei den Epitaxieversuchen das Temperaturprofil im wichtigen Bereich vor jeder Reaktion neu vermessen werden.

Die Ampullen für die verschiedenen Versuche standen auf eigens angefertigten Trägerplatten (SiC, Si_3N_4, Al_2O_3, Mullit und Siliciumeinkristall), die von einem Thermoelementrohr (Ø = 8 mm) getragen wurden. Bezüglich ihrer Temperaturschockunempfindlichkeit erwiesen sich SiC und Si_3N_4 als geeignete Materialien. Schließlich hat sich dann aus Reinheitsgründen der Siliciumeinkristall durchgesetzt. Das Thermoelement (Pt/PtRh) besaß seine Meßstelle in der Tellerebene (Abb. 6a,b). Das Thermoelementrohr war in genügendem Abstand vom Ofen in einen Bohrkopf eingespannt, der auf einer entlang der Ofenrohrachse beweglichen Metallführungsstange aufgesteckt war. Die Thermoelementdrähte traten oberhalb des Bohrkopfes aus eingesägten Schlitzen aus der Drahtführung aus und waren über eine Ausgleichsleitung an das Temperaturmeßgerät angeschlossen. Mit dieser Anordnung konnten die Ampullen im Ofen bewegt werden.

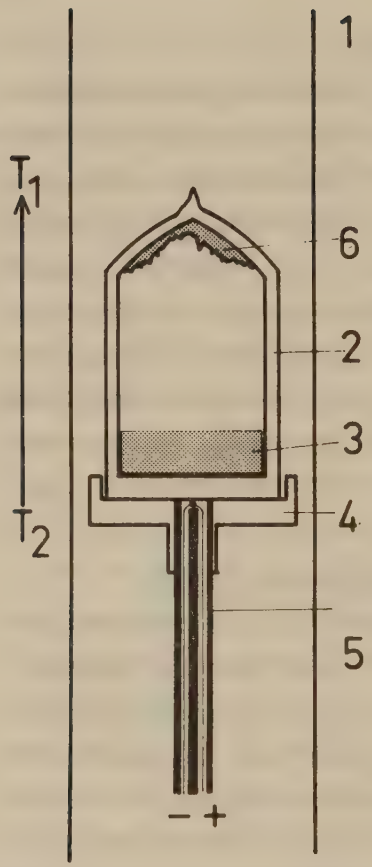
Das Temperaturprofil selbst wurde mit einer dem Transport ähnlichen Anordnung in Abständen von 0,5 cm gemessen.

2.5.3. Unbekeimtes Wachstum

Die Transportampulle wurde hierzu von Anfang an einem bestimmten Temperaturunterschied ausgesetzt, der üblicherweise 20°C nicht überschritt. Die Reaktionstemperaturen lagen im Bereich von 1000 - 1200 °C und betrugen bei SiY-Partialdrücken (Y = S,Se,Te) von 1-2 atm etwa 2 Wochen. Bei größeren Drücken waren die Transportzeiten kürzer. Die Abkühlung erfolgte mit dem Ofen. Nach der Reaktion wurden die Ampullen mit einer Diamantsäge aufgeschnitten und das konische Ende vom abgeschiedenen Silicium mit Flußsäure abgelöst.

2.5.4. Aufwachsung dünner Epitaxialschichten

Für die Herstellung von Epitaxialschichten wurde das symmetrische Temperaturprofil des Rohrofens ausgenutzt (Abb. 7). In einem Gefälle $T_2 \longrightarrow T_1$ ($T_2 > T_1$) wurde Silicium in Stellung I von unten nach oben und in Stellung II in umgekehrter Richtung transportiert. Für die Epitaxieversuche erwies sich die Transportrichtung von oben nach unten als günstig. Bevor die Aufwachsung (Stellung II) erfolgte, wurde die Substratscheibe an der Oberfläche ca. 30 - 40 min. gasgeätzt (Stellung I), um gute Bedingungen für das aufwachsende Silicium zu schaffen. Dies erwies sich als notwendig, da beim Einfahren der Ampulle in den Ofen das Chalkogen mit Silicium sehr schnell bevorzugt an der Scheibenoberfläche reagierte. Nach dieser "Oberflächenreinigung" wurde die Ampulle in



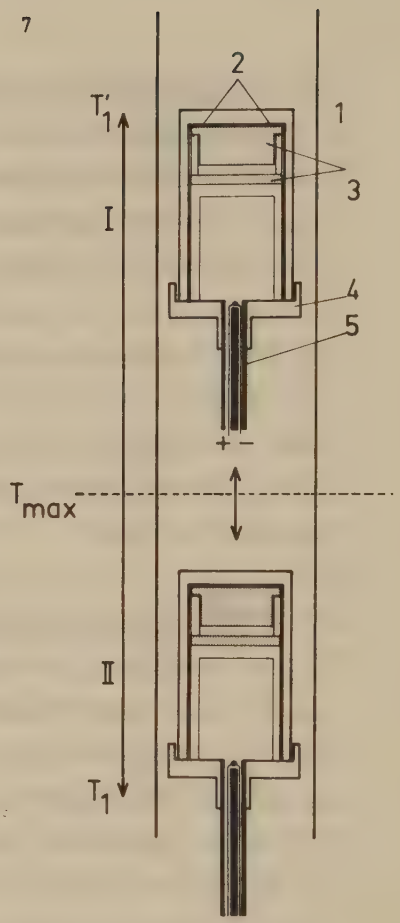


Abb. 6: Anordnung der Ampulle zum unbekeimten Wachstum

1. Rohrofen, 2. Quarzampulle, 3. Silicium-Ausgangsmaterial, 4. Ampullenträger, 5. Thermoelementrohr mit Thermoelement, 6. transportiertes Silicium, $T_2 \rightarrow T_1$: Temperaturprofil ($T_2 > T_1$)

Abb. 7: Anordnung der Ampulle zur epitaxialen Abscheidung von Silicium am Beispiel dicker Schichten

1. Rohrofen, 2. Quarzring, 3. Siliciumquelle (oben) und -substrat (unten), 4. Ampullenträger, 5. Thermoelementrohr mit Thermoelement,
Stellung I: Reinigungsposition
Stellung II: Transportposition

Stellung II geschoben. Es kam nun darauf an, daß der Temperaturunterschied zwischen den Siliciumscheiben nicht mehr als $0{,}2^{o}C$ betrug. Da eine direkte Messung der Temperatur an den Siliciumscheiben nicht möglich war, wurde der Unterschied indirekt bestimmt. Von Interesse war im Verlauf des Temperaturprofils der Bereich, in dem sich die Temperatur auf eine Länge von 0,4 - 0,5 mm nur zu 0,1 - $0{,}2^{o}C$ änderte. Da nun die Meßstelle des Thermoelements in der Tellerebene lag, mußte der Abstand vom Ampullenträger zum Zwischenraum der Siliciumscheiben gemessen werden. Der tatsächliche Temperaturunterschied zwischen den Scheiben war sicherlich noch kleiner als der indirekt gemessene. Dies hatte seine Ursache in der abschirmenden Wirkung der Ampullenwand sowie der Temperaturabstrahlung der sichgegenüberliegenden Siliciumscheiben. Das Transportsystem Silicium - Chalkogen erwies sich als äußerst temperaturempfindlich.

2.5.5. Aufwachsung dicker Epitaxialschichten

Beim Einsatz einer sehr dicken Siliciumquelle (12 mm) war zu berücksichtigen, daß sich der Temperaturunterschied hier durch die große Wärmeleitfähigkeit des Siliciums vergrößerte. Dem mußte dadurch Rechnung getragen werden, daß die Temperaturdifferenz zwischen Substrat und Quelle kleiner als bei den dünnen Schichten gewählt wurde. Da die optimale Transportposition empirisch ermittelt werden mußte, kam es umso mehr darauf an, daß die Ampullen und das Siliciumquellenmaterial immer die gleichen Abmessungen besaßen.

2.5.6. Diffusion von Chalkogenen in Silicium

Diese Ampullen wurden in ein Temperaturprofil gebracht, das in der Richtung der Auflagefläche der Siliciumscheibe abfiel (selbststabilisierendes System). Es war zu beachten, daß der effektive Temperaturabfall auf die Länge der Scheibendicke (0,5 - 4,5 mm) im Bereich von 0,1 - 0,2°C lag, da sonst ein zu großer Partialdruckunterschied zwischen Ober- und Unterseite die Ursache für eine partielle Abtragung des Einkristalls bildete. Nach Diffusionszeiten von ca. 1 - 3 Wochen wurden die Ampullen entweder mit dem Ofen abgekühlt oder von der Diffusionstemperatur in Eiswasser abgeschreckt. Dazu war die Ampulle mit einem Bügel versehen, an dem sie nach der Diffusionszeit aufgehängt wurde. Währenddessen wurde der Ampullenträger aus dem Ofen ausgefahren. Danach konnte sie bequem in einem unter dem Ofen stehenden Eiswasserbad abgeschreckt werden.

2.6. Quantitative und qualitative Analyse des Chalkogengehalts im Silicium

Die quantitative Bestimmung von Chalkogeniden im ppm- bis ppb-Bereich ist mit verschiedenen Verfahren der instrumentellen Analytik möglich. Man kann diese Verfahren danach unterscheiden, ob sich eine Analysenprobe ohne chemische Vorbehandlung verwenden läßt, wie z.B. bei der Massenspektrometrie, oder ob sie mit einem chemischen Aufschluß in eine wäßrige Lösung zu überführen ist, z.B. bei der Emissionsspektralanalyse mit Plasmaanregung. Im ersten Fall

sind Feststoffeichproben erforderlich, die schwierig herzustellen sind. Im zweiten Fall ist die Eichung zwar verhältnismäßig einfach; jedoch sind die Blindwerte der verwendeten Chemikalien zu berücksichtigen.
Für die Bestimmung des Chalkogengehalts im Silicium standen mehrere Meßmethoden zur Verfügung (2.6.1 - 2.6.5.). Die zu untersuchenden Siliciumeinkristalle mußten für die jeweilige Meßmethode entsprechend vorbereitet werden. Zunächst wurde bei den Aufwachsschichten das Substratmaterial mit einer Diamantscheibe oder mit Siliciumcarbidpulver abgeschliffen. An Aufwachsschichten und diffundierten Proben anhaftende Verunreinigungen wurden mit HF/HNO_3 (1:1) abgeätzt. Falls Pulverproben erforderlich waren, wurden die mit H_2O gewaschenen und getrockneten Kristalle in einer Reibschale aus polykristallinem Reinstsilicium und einem gleichartigen Pistill verrieben.

2.6.1. Funkenmassenspektrometer für Festkörper[+)]
Für eine Messung sind etwa 1 g des zu untersuchenden Materials erforderlich. Es wird als abzufunkende Elektrode in Form quadratischer Stäbchen (2 x 2 x 15 mm^3) eingesetzt. Falls die Siliciumkristalle dafür zu klein sind, werden sie pulverisiert und mit reinstem Gallium verpreßt. Damit können derartige Elektroden mit genügender mechanischer Festigkeit hergestellt werden. Die Elektroden werden im Massenspektrometer abgefunkt. Die entstehenden Ionen schwärzen nach Ablenkung im elektrischen und magnetischen Feld eine Fotoplatte.

Die Nachweisgrenzen für Schwefel, Selen und Tellur betragen 0,02, 0,02 und 0,06 ppma.

2.6.2. Neutronenaktivierungsanalyse[++)]

Dazu sind Probenmengen von etwa 1,5 g erforderlich. Zum Zeitpunkt der Untersuchungen stand lediglich polykristallines, mit Schwefel transportiertes Silicium zur Verfügung.
Bei der Bestrahlung mit langsamen Neutronen wandelt sich das Schwefelisotop ^{34}S in ^{35}S um, dessen γ-Strahlung gemessen wird. Die Nachweisgrenze für Schwefel liegt bei 8 ppb ($= 4 \cdot 10^{14}$ Atome/cm^3 Silicium).

2.6.3. Emissionsspektralanalyse mit Plasmaanregung[+++)]
(Induction-coupled plasma: ICP)

Für die Messung sind 0,5 g Probenmenge erforderlich. Das Silicium wird mit einem Säuregemisch ($HNO_3/HF/H_2O$ = 8:5:5, suprapur) aufgeschlossen und die Lösung zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird mit 20 ml HCl, 10 %ig aufgenommen und zur Analyse gebracht. Mit dem Spektrometer (JY 38 P, Instruments S.A.) kann der Chalkogengehalt (S, Se, Te) im Silicium bestimmt werden. Die Probe wird in Form eines Aerosols in das Plasma injiziert.
Das Meßprinzip beruht auf der Lichtemission von angeregten Atomen und Ionen. Die Anregung selbst erfolgt durch ein hochfrequenzerhitztes Argonplasma mit induktiver Leistungsübertragung. Durch die hohe Temperatur des Plasmas (ca. 10000 K) und die geringen Matrixeffekte (im wesentlichen Wasser) werden ein hoher Atomisierungs- und Ionisationsgrad,

ein hohes Nachweisvermögen und eine gute Reproduzierbarkeit erreicht. Für Schwefel, Selen und Tellur werden die Emissionslinien bei 182,03, 203,94 und 214,20 nm quantitativ mit einem an das Meßgerät angeschlossenen Rechner ausgewertet. Die in der Praxis ermittelten Nachweisgrenzen der Chalkogene liegen im Bereich von 0,1 bis 0,3 ppm.

2.6.4. Röntgenfluoreszenzspektroskopie[++++)]

Mit der Röntgenfluoreszenzspektroskopie kann lediglich Tellur im Silicium gefunden werden. Schwefel und Selen zeigen wohl wegen ihres zu kleinen Streuquerschnitts keine Emissionslinie in diesen geringen Konzentrationen. Die Messung der Röntgenfluoreszenz wird nur zum qualitativen Nachweis des Tellurs im Silicium herangezogen.

+) IAF-Freiburg

++) KWU-Erlangen

+++) Heliotronic, Burghausen

++++) Wacker-Chemie, Burghausen

3. Die Systeme Silicium - Chalkogen

3.1. Allgemeine Eigenschaften fester Siliciumdichalkogenide

J. J. Berzelius erhitzte Siliciumpulver im Schwefeldampf zur Weißglut und erhielt α-SiS_2 [1]. Er beschrieb damals schon die wichtigsten chemischen Eigenschaften. In neuerer Zeit galt das Interesse vorwiegend den physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Die Strukturbestimmung wurde von K. Zintl und E. Loosen [2], sowie W. Büssem et. al. [3] durchgeführt.

P. Sabatier stellte $SiSe_2$ durch Überleiten von H_2Se über Silicium bei Rotglut her [4c,d]. Die Struktur bestimmten A. Weiß und A. Weiß. $SiSe_2$ ist isotyp mit α-SiS_2 und verhält sich diesem physikalisch und chemisch sehr ähnlich [5a,b,6]. Weiterhin wurde das thermische Verhalten untersucht [7].

$SiTe_2$ wurde von A. Weiß und A. Weiß durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen Silicium und Tellur hergestellt, strukturell und chemisch analysiert [5c,d; 8-11, 49]. $SiTe_2$ kristallisiert im Gegensatz zu seinen homologen Verbindungen im Cadmiumjodidgitter.

Für das System Silicium - Tellur liegt in jüngerer Zeit ein Phasendiagramm vor, wobei auch die Existenz eines Si_2Te_3 zur Diskussion gestellt wird [12-14, 52]. Die strukturellen und physikalischen Daten von Siliciumdichalkogeniden sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1: Strukturelle und physikalische Daten kristalliner Siliciumdichalkogenide

Verbind.	Struktur	Physik. Eigenschaften	Lit.
α-SiS_2	rhombisch, Raumgruppe: D_{2h}^{26} (Ibam) c = 957 pm a = 565 pm b = 554 pm d_{Si-S}=214 pm EZ: 4 Moleküle Lineare Ketten mit SiS_4-Tetraedern	farblose, faserige, biegsame Kristalle mit sechseckigem Querschnitt Dichte (20°C): 2,02 (18,5°C): 1,875 Fp.: 1090°C Kp.: 1130°C	2,3, 15,16 15 31 15,16 17,18
β-SiS_2	3-dimensional eckenverknüpfte SiS_4-Tetraeder	stabil zwischen 700 und 2300°C bei 25 - 80 kbar	19,20
$SiSe_2$	rhombisch, Raumgruppe: D_{2h}^{26} (Ibam) c = 976 pm a = 603 pm b = 576 pm d_{Si-Se}=223 pm EZ: 3,95 Moleküle lineare Ketten mit $SiSe_4$-Tetraedern	farblose, faserige Kristalle, biegsam, reißfest Dichte: 3,6 Fp.: 1060°C 970°C $T_{sub.}$ ab 670°C ab 850°C	5a,b, 7 5a,b 7 7 29

Verbind.	Struktur	Physik. Eigenschaften	Lit.
$SiSe_2$		1 - 1,5 cm lange Nadeln, 0,1 - 1 mm dick dunkelrot (Jodtransport!)	21
$SiTe_2$	hexagonal Schichtengitter: CdJ_2-Typ Raumgruppe: D^3_{3d} a = 428 pm c = 671 pm d_{Si-Te}=304 pm EZ: 0,99 Moleküle	durchsichtige, rote sechseckige Kristallplättchen Dichte: 4,39	5c,d

Alle Siliciumdichalkogenide sind sehr hydrolyseempfindlich. Sogar die Luftfeuchtigkeit genügt schon, sie in SiO_2 bzw. Kieselsäure und Chalkogenwasserstoffe umzuwandeln. Siliciumdichalkogenide zersetzen sich teilweise beim Sublimieren in das entsprechende Monochalkogenid und freies Chalkogen. Ihre Darstellung gelingt zweckmäßigerweise durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen Silicium und Chalkogen, über dissoziative Sublimation in geeigneten Temperaturbereichen oder durch Transportreaktion mit Jod. Siliciumdichalkogenide besitzen halbleitende Eigenschaften [22] und absorbieren im Infrarotbereich [10,21]. $SiSe_2$ und $SiTe_2$ bilden bei Abschrecken der Schmelze Gläser [5c,23], deren optische Eigenschaften ebenfalls Gegenstand verschiedener Untersuchungen waren.

3.2. Allgemeine Eigenschaften fester Siliciummonochalkogenide

Über SiS wurde 1882 von P. Sabatier berichtet [4a,b]. Es spielt eine große Rolle bei vielen technischen Prozessen zur Entschwefelung von Eisen mit Silicium oder zur Entkieselung siliciumhaltiger Mineralien. SiS ist gegenüber SiS_2 wesentlich flüchtiger (Kp. = 940°C, [4a,b,24]). Von Wasser wird das Monosulfid unter Umständen explosionsartig zu H_2S und über Zwischenstufen zu Kieselsäure zersetzt [25a,b]. Eine eingehende Untersuchung der Verbindung wurde von H.H. Emons und P. Hellmond durchgeführt [26]. Danach ist SiS ein röntgenamorpher Festkörper, der mit zunehmendem Schwefelgehalt - Übergang von SiS ⟶ SiS_2 - schwarzbraun, rot, orange bis hellgelb gefärbt ist [27]. Es kann auch als faseriges, röntgenamorphes Produkt nach vorhergehender Sublimation an einem Kühlfinger abgeschieden werden [28]. In dieser Form ist es wesentlich reaktionsfähiger als die glasige Modifikation. Strukturell wird es als 3-dimensionales Siliciumnetzwerk mit regellos angeordneten Schwefelbrücken beschrieben. Aus der vorliegenden Arbeit geht hervor, daß SiS immer dann quantitativ entsteht, wenn überschüssiges Silicium mit Schwefel bei höheren Temperaturen reagiert.

Siliciummonoselenid kann, je nach Darstellungsbedingungen, als faserige, rotbraune Substanz oder braunschwarzes Glas [29] und als braunschwarzes Pulver [5b] erhalten werden. Alle drei Formen sind röntgenamorph. Die Sublimationstemperatur liegt bei 745 $\pm$ 5°C ($P = 1 \cdot 10^{-3}$ Torr). SiSe stellt makroskopisch verschiedene, feste, hochpolymere Formen dar.

Es ist wie das SiS stark hydrolyseempfindlich, wobei Kieselsäure und H_2Se entstehen.

Siliciummonotellurid wurde von A. Weiß und A. Weiß [5c,d] und K. Smirous et al. [30] charakterisiert. Es ist unter Luftausschluß rotbraun. Ein Schmelzpunkt wird mit 898 $\pm$ 4°C und eine Dichte von 3,93 angegeben. Im Gegensatz zu den Siliciummonochalkogeniden des Schwefels und des Selens ist SiTe nicht röntgenamorph. Es besitzt keine einfache NaCl-Struktur [30], sondern kristallisiert in einem komplizierten kubischen Gitter [5d] und weist halbleitende Eigenschaften auf [30]. SiTe ist wie die Homologen sehr hydrolyseempfindlich.

In der vorliegenden Arbeit wurden nach dem Einbringen der Chalkogene in die Ampullen zur Herstellung epitaxialer Schichten unvollständig umgesetzte Produkte zwischen Silicium und Chalkogen beobachtet, die im Fall Schwefel und Selen gelb bis orange und für Tellur ockergelb waren. Da immer noch freies Chalkogen daneben vorlag, war anzunehmen, daß es sich nicht um stöchiometrisch zusammengesetzte Monochalkogenide handelte. Es mußten vielmehr chalkogenreiche Siliciumchalkogenide sein.

3.3. Thermodynamische Daten von Siliciumchalkogeniden und ihren Homologen (Ge, Sn, Pb)

Um Silicium direkt mit Chalkogenen zu transportieren, war es notwendig, Temperaturbereiche aufzusuchen, in denen Chalkogene wie Siliciumchaklogenide in gasförmigem Zustand vorlagen. In einem solchen Fall kommt es wesentlich darauf

an, das chemische und thermodynamische Verhalten der Verbindungen in der Gasphase verstehen zu lernen. Dafür ist es unabdingbar, eine kritische Wertung der bisher veröffentlichten Literaturwerte vorzunehmen oder, im Fall ihres Fehlens, eine verläßliche Schätzung anzusetzen. Wichtig ist für eine einwandfreie Diskussion des Transportgeschehens, daß alle Werte aufeinander abgestimmt sein müssen. Außerdem hat die richtige Abstufung der Daten der einzelnen Phasen Vorrang vor ihrer absoluten Richtigkeit [64].
Um ein System konsistenter Werte aufzustellen, erwies es sich als nützlich, die thermodynamischen Größen der Siliciumchalkogenide ($\Delta H^{o}_{f(298)}$, S^{o}_{298}) im Zusammenspiel mit denen der übrigen Chalkogenide der 4. Hauptgruppe zu überprüfen. Dazu bot sich eine von E. Sirtl ausgearbeitete, graphische Methode zur Abschätzung von Standardbildungsenthalpien und -entropien an [47].

3.3.1. Literaturübersicht über die Siliciumchalkogenverbindungen

Bei den thermodynamischen Daten fällt die große Streuung der Standardbildungsenthalpien sowohl bei den Siliciummono- als auch bei den -dichalkogeniden auf. Tab. 19 im Anhang dieser Arbeit gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand in der Literatur. Folgende Methoden zur Bestimmung der thermodynamischen Werte wurden eingesetzt:

1. Kalorimetrische Messungen
   [4a,b, 32-34, 49, 51]
2. Thermodynamische Berechnungen
   [58, 61]
3. Dampfdruckmessungen
   [36-40, 46, 56]
4. Weitere physikalische Methoden (Massenspektrometer, spektroskopische Messungen [37-39, 50, 58]
5. Theoretische Berechnungen und Schätzmethoden
   [35, 41, 43-45, 47] diese Arbeit

Übersichten über die spektroskopisch bestimmten Daten sind in dem Tabellenwerk von K. Mills [58] aufgeführt. Für die im Anschluß erläuterten Schätzverfahren und thermodynamischen Berechnungen zusätzlich benötigten Werte der Elementatome (4. HG) sowie Chalkogenatome und dimeren-moleküle wurde auf die Tabellenwerke von K. Mills [58] und O. Kubaschewski [59] zurückgegriffen. Die Molwärmefunktionen aller Species sind den Tabellen von J. Barin [62] und O. Kubaschewski [59] entnommen. Da für die gasförmigen Siliciumdichalkogenide hier keine experimentell bestimmten Funktionen vorlagen, wurden näherungsweise die der entsprechenden gasförmigen Siliciumdihalogenide eingesetzt (vgl. Tab. 7).

Für die übrigen Verbindungen der 4. Hauptgruppe (Ge-Pb) wurde ausschließlich das Tabellenwerk von K. Mills herangezogen [58].

3.3.2. Diskussion der Standardbildungsenthalpien der Siliciumchalkogenide

Die Standardbildungsenthalpien für $SiS_2(f)$, die aus Hydrolysemessungen hervorgehen, erscheinen in den Fällen [32,33] zu sehr und in [4a,b; 34] zu wenig negativ. Gerade bei Siliciumverbindungen ist eine Hydrolyse erfahrungsgemäß nicht unproblematisch. Am verläßlichsten sind hier Messungen des Verdampfungsverhaltens in Verbindung mit einem Massenspektrometer, das jederzeit eine genaue Analyse der Species in der Gasphase ermöglicht [37-39]. Dem Wert von - 60,0 kcal/mol [39] kam eine Schlüsselstellung für die thermodynamischen Überlegungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu. Die Autoren aus [39] bestimmten mit dieser Meßmethode von einer Reihe von Chalkogeniden der 4. Hauptgruppe thermodynamische Daten, die als fundiert gelten. Von - 60,0 kcal/mol ausgehend, wurde in Verbindung mit dem Sublimationspunkt von SiS_2 (1403 K) die Standardbildungsenthalpie von $SiS_2(g)$ bestimmt (vgl. 3.4.2.). Die daraus berechnete atomare Bildungsenthalpie von $SiS_2(g)$ fügte sich dann auch zwanglos in das Schema der thermodynamischen Daten der 4. Hauptgruppe ein (siehe 3.4.1.2.).

Die Standardbildungsenthalpien gasförmiger Mono- und Dichalkogenide werden häufig aus jenen fester Verbindungen und ihren Sublimationsenthalpien berechnet. Umgekehrt gehen diese aus der Differenz zwischen den Enthalpien gasförmiger und fester Verbindungen hervor. Die Verläßlichkeit solcher Daten ist deshalb zusammen mit den Größen, aus denen sie berechnet wurden, zu prüfen.

Der in der vorliegenden Arbeit geschätzte Wert beträgt - 6,6 kcal/mol. Theoretische Schätzungen auf der Basis eines harmonischen Oszillatormodells liefern Werte zwischen 0 und 3 kcal/mol [41-43]. Die in der Literatur angeführten Bildungsenthalpiewerte für SiS(g) wurden teils aus Dampfdruckmessungen, teils aus theoretischen Schätzungen bestimmt. Sie bewegen sich in einer Größenordnung, in der auch der Schätzwert aus der vorliegenden Arbeit liegt (24,9 kcal/mol). Der zuverlässigste Wert für $SiSe_2$(f) ist - 35,5 kcal/mol [58]. Auf dieser Basis wurde eine Standardbildungsenthalpie für $SiSe_2$(g) von 11,6 kcal/mol ermittelt (vgl. 3.4.2.). Diese ist vergleichbar mit 14,4 kcal/mol (OK), bestimmt aus theoretischen Berechnungen [41].

Dampfdruckmessungen von "SiSe(f)" [36,46] sowie theoretische Überlegungen [41,58] liefern sehr unterschiedliche Bildungsenthalpiewerte für SiSe(g). Der in der vorliegenden Arbeit geschätzte Wert liegt bei 33 kcal/mol und ist vergleichbar mit 31,2 kcal/mol (OK) [41].

Die Bildungsenthalpie von $SiTe_2$(g) wurde aus Reaktionswärmen der Bildung aus den Elementen [58] und der Dissoziation in Siliciummonotellurid und Tellur berechnet [58]. Daraus resultierten Werte um 50 kcal/mol, deren atomare Bildungsenthalpien mit denen der Dichalkogenide der 4. Hauptgruppe konsistent sind.

Für SiTe(g) streuen die in der Literatur vorliegenden Werte sehr stark [41,47,50,52,58]. Die in 3.4.1.1. durchgeführte Schätzung von Standardbildungsenthalpien gasförmiger Monochalkogenide der 4. Hauptgruppe ergibt für SiTe(g)

51,3 kcal/mol, der mit dem aus der Dissoziationsenergie für SiTe berechneten Wert von 52,5 kcal/mol recht gut übereinstimmt [58].

3.4. Schätzverfahren zur Ermittlung fehlender oder korrekturbedürftiger Daten von Chalkogenverbindungen der 4. Hauptgruppe (Si bis Pb)

3.4.1. Standardbildungsenthalpien gasförmiger Chalkogenide

Die atomaren Standardbildungsenthalpien $\Delta H^{+}_{f(298)}$ homologer, gasförmiger Verbindungen zeigen ab der dritten Reihe des periodischen Systems eine lineare Abhängigkeit von der Ordnungszahl sowohl der Kationen als auch der Anionen [47]. Dies gilt jedoch nur, wenn die betrachteten Stoffe ähnlichen Bindungscharakter besitzen und dieser den im Periodensystem bekannten Abstufungen folgt. Trägt man Werte aus homologen Stoffgruppen einmal gegen die Ordnungszahl des Kations (Z_K), ein anderes Mal gegen die des Anions (Z_A) auf, so liegen sie im Idealfall in beiden Darstellungen auf einer Geraden. Die Methode ist deshalb geeignet, Standardbildungsenthalpien gasförmiger Verbindungen auf ihre Verläßlichkeit hin zu prüfen.

Die atomaren Standardbildungsenthalpien errechnen sich nach folgender Reaktionsgleichung

$$M(g) + nY(g) \longrightarrow MY_n(g) \qquad (1)$$

zu

$$\Delta H^{+}_{f(298)}\left[MY_n(g)\right] = \Delta H^{o}_{f(298)}\left[MY\,(g)\right] - n\Delta H^{o}_{f(298)}\left[Y(g)\right] - \Delta H^{o}_{f(298)}\left[M(g)\right] \quad (2)$$

(n = 1 für Monochalkogenide, n = 2 für Dichalkogenide)

3.4.1.1. Standardbildungsenthalpien gasförmiger Monochalkogenide

Die nach Gleichung 2 aus den Literaturdaten berechneten atomaren Bildungsenthalpien (vgl. Tab. 2) wurden in einem Diagramm gegen Z_K aufgetragen (Abb. 8a). Während die Werte der einzelnen Sulfide und Telluride weitgehend auf Geraden zu liegen kamen, zeigten die der Selenide deutlich eine große Streuung. Sie wurden deshalb zusätzlich mittels der in Abb. 8b gewählten Auftragung der atomaren Bildungsenthalpien gegen Z_A geprüft. Nunmehr reihten sich die Werte für die Monoselenide bis auf eine geringe Abweichung bei $\Delta H^{+}_{f(298)}\left[SiSe(g)\right]$ auf einer Geraden auf. Als wahrscheinlichster Wert der Bildungsenthalpie von SiSe(g) wurde der Extropolationswert aus Abb. 8a verwendet. Die verschiedenen gezeigten Geraden in Abb. 8a,b sind übrigens in charakteristischer Weise aufgefächert vgl.[47]. Tab. 2 vermittelt einen Gesamtüberblick der in dieser Arbeit benützten Enthalpiedaten.

3.4.1.2. Standardbildungsenthalpien gasförmiger Dichalkogenide

Die in der Literatur [58] vorgefundenen Standardbildungsenthalpien gasförmiger Dichalkogenide der 4. Hauptgruppe

Tab. 2: Atomare- und Standard-Bildungsenthalpien gasförmiger Monochalkogenide der 4. Hauptgruppe (in kcal/mol)

Verbindung	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ Literaturwerte	Literat.	$-\Delta H^{+}_{f(298)}$ berechnet aus Literaturwerten	$-\Delta H^{+}_{f(298)}$ ermittelt durch Schätzung (vgl. Abb. 8a,b)	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ berechnet aus Schätzwerten
SiS	26,3 / 27,9	29 40 / 58	148,1 / 146,9	149,5	24,9
GeS	22,0	39	134,2	133,0	23,2
SnS	26,9	58 / 39	111,8	113,0	25,7
PbS	32,2	58 / 39	81,1	81,5	31,8
SiSe	48,5	58	115,5	131,0	33,0
GeSe	25,2	58	120,6	116,5	29,3
SnSe	30,3	39	98,0	100,0	28,3
PbSe	29,6	39	73,3	72,5	24,7
SiTe	52,5	58	105,8	107,0	51,3
GeTe	42,9	39	97,2	96,0	44,1
SnTe	38,1	39	84,5	83,5	39,1
PbTe	37,1	58	60,1	62,0	35,2

waren keineswegs vollständig. Die Werte für die Bleidichalkogenide wurden in die nachfolgenden Betrachtungen nicht mit einbezogen, da diese unter Normalbedingungen instabil sind. Um das Schätzverfahren von [47] wie unter 3.4.1.1. anzuwenden, mußten zunächst die Standardbildungsenthalpien von $SiS_2(g)$, $SiSe_2(g)$ und $SnS_2(g)$ auf anderem Weg gefunden werden (vgl. Tab. 3). Für diese Verbindungen lagen die weiteren, dazu notwendigen thermodynamischen Informationen vor (vgl. 3.4.2.). Zunächst konnten die atomaren Bildungsenthalpien der Siliciumdichalkogenide gegen Z_A aufgetragen werden. In der Reihe der Zinnchalkogenide wurde der fehlende Wert der Verbindungsgeraden entnommen (vgl. Abb. 8d). Die atomaren Bildungsenthalpien der Germaniumdichalkogenide wurden mittels Auftragung $\Delta H^+_{f(298)}$ gegen Z_K ermittelt (vgl. Abb. 8c). Hierbei wurde der aus Gleichung 1 berechnete (zu große) Wert für $\Delta H^o_{f(298)}$ $[GeTe_2(g)]$ korrigiert und entsprechend zu $\Delta H^o_{f(298)}$ umgerechnet (vgl. Tab. 3). Die entsprechenden Schätzwerte wurden nun zur Prüfung in Abb. 8d eingetragen und ordneten sich dort in einen linearen Verlauf ein. In der Tab. 3 ist die vollständige Liste der Standardbildungsenthalpien aufgeführt.

Tab. 3 : Atomare- und Standard-Bildungsenthalpien gasförmiger Dichalkogenide der 4. Hauptgruppe (in kcal/mol)

Verbindung	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ -Literaturwerte -Schätzwerte^{+} (ermittelt nach	Literat.	$-\Delta H^{+}_{f(298)}$ berechnet aus -Literaturwerten -Schätzwerten^{+} (ermittelt nach	$-\Delta H^{+}_{f(298)}$ ermittelt durch graphische Schätzung^{++} (vgl. Abb. 8c,d)	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ -Literaturwerte -Schätzwerte^{+} -berechnet aus Schätzwerten^{++}
SiS_2	- 6,6^{+}		247,7^{+}		- 6,6^{+}
GeS_2				220,0^{++}	21,1^{++}
SnS_2	26,7^{+}		178,7^{+}		26,7^{+}
$SiSe_2$	11,6^{+} / 39,2	58	208,7^{+} / 181,1		11,6^{+}
$GeSe_2$				185,0^{++}	17,1^{++}
$SnSe_2$				156,5^{++}	28,1^{++}
$SiTe_2$	50,3	58	158,6		50,3
$GeTe_2$	26,8	39	163,9		44,2^{++}
$SnTe_2$	41,0	39	132,2		41,0

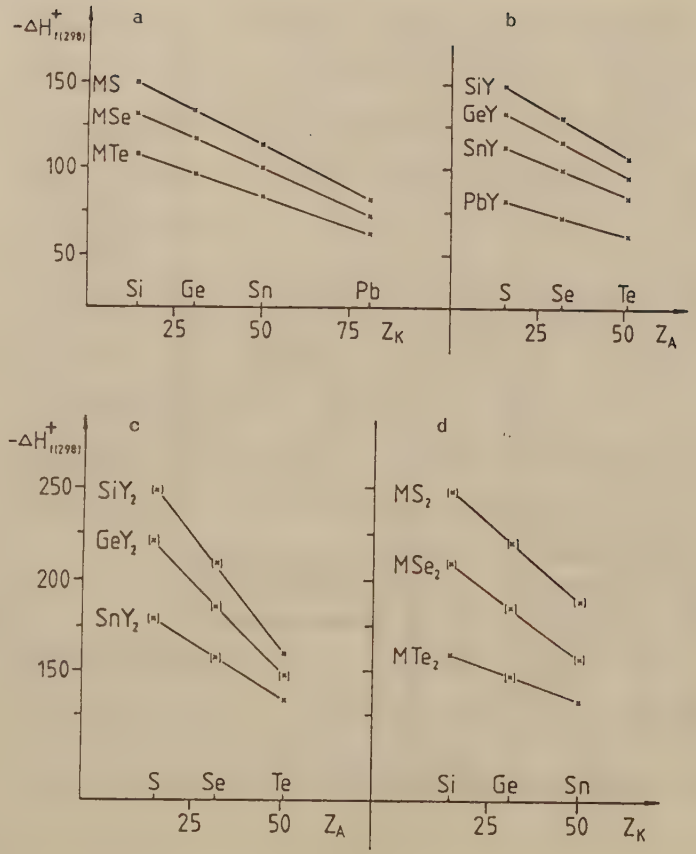


Abb. 8: Atomare Bildungsenthalpien gasförmiger Monochalkogenide (a, b) und Dichalkogenide (c, d)
a, d) $\Delta H^+_{f(298)}$ aufgetragen gegen die Ordnungszahl der Kationen Z_K
b, c) $\Delta H^+_{f(298)}$ aufgetragen gegen die Ordnungszahl der Anionen Z_A

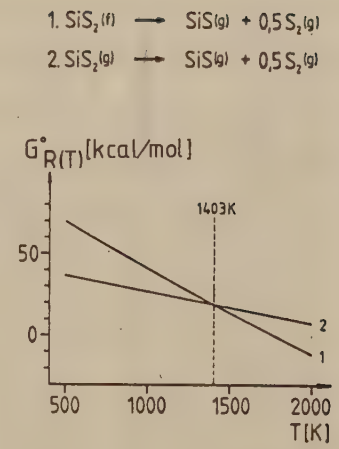


Abb. 9: Temperaturabhängigkeit der Gibbs´schen Enthalpien der Reaktionen 1 und 2

3.4.2. Methode zur Abschätzung von Standardbildungsenthalpien gasförmiger oder fester Verbindungen sowie deren Sublimationsenthalpien und Sublimationstemperaturen (vorgestellt am Beispiel von $\Delta H^{o}_{f(298)}[SiS_2(g)]$

Im System Silicium-Schwefel bestanden bezüglich der Standardbildungsenthalpie von $SiS_2(g)$ in der Literatur erhebliche Diskrepanzen, die von vornherein Anlaß zur Anwendung geeigneter Schätzverfahren gaben. Dazu wurde in der vorliegenden Arbeit eine Berechnungsweise eingeführt, die auf den unterschiedlichen thermischen Zersetzungsenergien fester und gasförmiger Dichalkogenide basiert.

$$MY_2(f) \longrightarrow MY(g) + 0{,}5\ Y_2(g) \qquad (3)$$

$$MY_2(g) \longrightarrow MY(g) + 0{,}5\ Y_2(g) \qquad (4)$$

Ein solches Reaktionsverhalten von Dichalkogeniden wurde mehrfach zur Bestimmung thermodynamischer Daten ausgenützt [36-39, 58]. Das Prinzip der Schätzung wird hier am Beispiel von $\Delta H^{o}_{f(298)}[SiS_2(g)]$ erläutert.

Für die Reaktionen (3) und (4) werden die Gibbs'schen Enthalpien nach der allgemeinen Gleichung (5) berechnet:

$$\Delta G^{R}_{(T)} = \Delta H^{o}_{f(298)} + \int_{298}^{T} \Delta Cp\,dT - T\cdot\Delta S^{o}_{298} - T\cdot\int_{298}^{T}\frac{\Delta Cp}{T}\,dT \qquad (5)$$

Tab. 4 : Thermodynamische Daten der in Reaktion 1 und 2 auftretenden Species

a) System: Silicium - Schwefel, b) System: Silicium - Selen

	Verbindung / Element	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ [kcal/mol]	Literat.	$S^{o}_{(298)}$ [cal/grd·mol]	Literat.	C_p [cal/grd·mol] A	C_p [cal/grd·mol] $B \cdot 10^{-3} \cdot T$	C_p [cal/grd·mol] $C \cdot 10^{5} \cdot T^{-2}$	Literat.
a)	$SiS_2(f)$	- 60,0	39	19,2	59	12,9	7,0	0	62
	$SiS_2(g)$	- 6,6^{++}	diese Arbeit	60,1	54	13,8	0,1	- 1,4	62
	SiS(g)	24,9^{+}	diese Arbeit	53,4	54	8,6	0,2	- 0,8	58
	$S_2(g)$	31,0	59	54,5	59	8,5	0,3	- 0,8	59
b)	$SiSe_2(f)$	- 35,0	58;59	22,5	59	12,9	7,0	0	62
	$SiSe_2(g)$	11,6^{++}	diese Arbeit	66,0	54	13,8	0	- 1,1	62
	SiSe(g)	33,0^{+}	diese Arbeit	56,9	diese Arbeit	8,8	0,1	- 0,7	62
	$Se_2(g)$	33,3	59	58,2	59	5,1	0,4	- 0,2	59

$^{+}$) Schätzwerte: vgl. 3.4.1.1. $^{++}$) Schätzwerte: vgl. 3.4.2.

Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta G_{R(T)}$ für beide Reaktionen wird mittels zweier Kurven beschrieben, die sich bei der Sublimationstemperatur dort schneiden, wo keine festen Phasen mehr vorliegen (Abb. 9). Die gestrichelten Kurvenabschnitte sind nicht reell; sie sind lediglich Hilfslinien bei der Berechnung.
Die Verläßlichkeit der Schätzwerte hängt dabei von folgenden Kriterien ab:

a) von den ausgewählten thermodynamischen Werten (Tab. 4)
b) von den in der Literatur angegebenen Sublimationstemperaturen
c) von dem Fehlen von Phasenumwandlungen der Dichalkogenide unter normalen Bedingungen.

3.4.3. Standardentropien gasförmiger Chalkogenide der 4. Hauptgruppe

Trägt man den Logarithmus der Entropien gasförmiger Verbindungen einer Hauptgruppe gegen den Logarithmus ihrer Molekulargewichte (M) auf, so besteht ein linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen [47]. Bedingung dabei ist, daß Struktur und Bindungscharakter hinreichend ähnlich sind.

3.4.3.1. Monochalkogenide

Die Logarithmen der Entropiewerte wurden gegen die der Molekulargewichte aufgetragen (Abb. 10a). Hier wiesen im wesentlichen die Monoselenide geringe Abweichungen von der Linearität innerhalb der Reihen MY (Y = S-Te) und MY (M= Si-Pb) auf. Durch eine entsprechende Korrektur verringerten

sich die Entropiewerte der Monoselenide. Ferner verschoben sich die Entropien von GeS und SiTe geringfügig (Tab. 5).

3.4.3.2. Dichalkogenide

Für einige Dichalkogenide der 4. Hauptgruppe lagen keine Standardentropiewerte vor. Es kam nun darauf an, eine vollständige Liste an Werten zu ermitteln und anhand der zuvor beschriebenen Schätzung zu prüfen. Dazu dienten die im Periodensystem benachbarten Dihalogenide der 4. Hauptgruppe als Hilfsverbindungen. Für diese lagen geschlossene Reihen von Entropiewerten vor. Die Dihalogenide besitzen durchwegs eine größere Entropie, die durch ihre gewinkelte Struktur und das größere Volumen der Halogene gegenüber dem der Chalkogene bedingt ist. Innerhalb der Reihen MY_2 und MX_2 sollte die Entropiezunahme im wesentlichen von dem wachsenden Atom M getragen werden. Ausgehend von den Entropien S^o_{298} der Siliciumdichalkogenide wurden nun die Differenzen in den Reihen SiX_2-GeX_2-SnX_2-PbX_2 (X = Cl-J) ermittelt und zu den für die Siliciumdichalkogenide gewählten Ausgangswerten addiert. Die Logarithmen dieser Entropiewerte wiederum wurden gegen den Logarithmus des Molekulargewichts aufgetragen. Die mit Hilfe der Dihalogenide ermittelten Entropiewerte wurden wie die der Monochalkogenide in einem Diagramm aufgetragen (Abb. 10b). Von der linearen Beziehung in Y und M abweichende Werte wurden entsprechend korrigiert (vgl. 3.4.3.1.). In der Tab. 6 sind die geschätzten Entropiewerte der Dichalkogenide zusammengestellt.

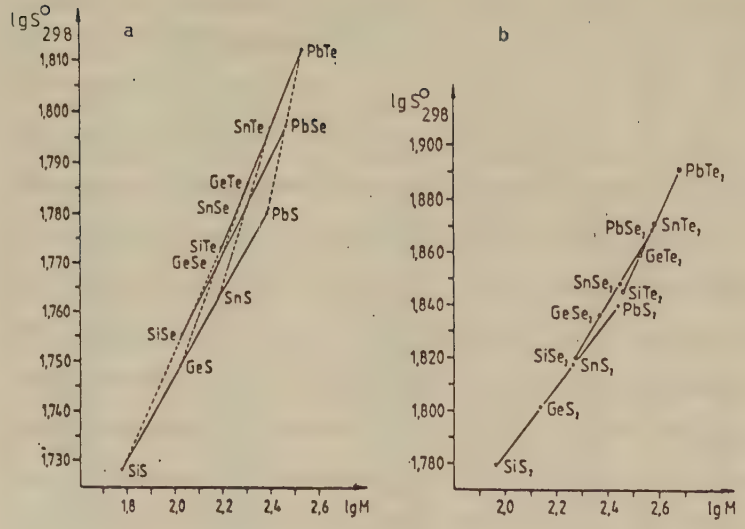


Abb. 10: Logarithmen der Normalentropien, aufgetragen gegen den Logarithmus des Molekulargewichts der Mono- (a) und Dichalkogenide (b)

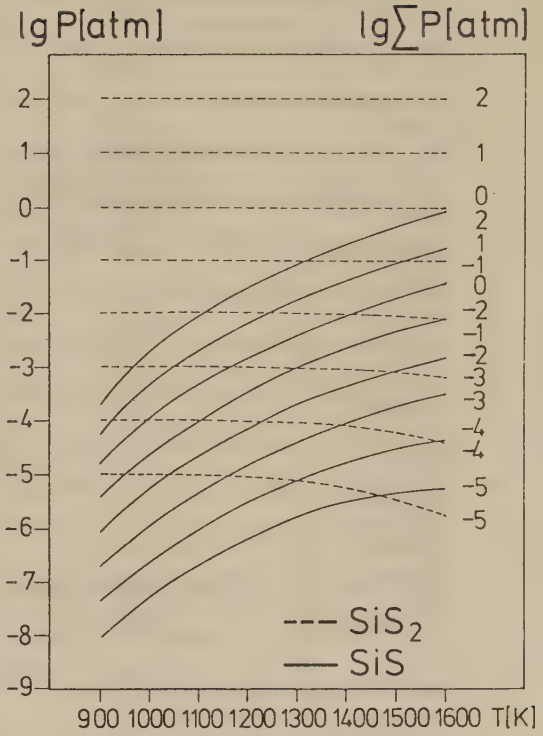


Abb. 11: Partialdruckverteilung der Siliciumchalkogenide in Abhängigkeit von der Temperatur in einem Gesamtdruckbereich von 10^{-5} - 10^{2} atm (ohne Siliciumbodenkörper)

Tab. 5 : Standardentropien, Molgewichte und ihre Logarithmen von Monochalkogeniden der 4. Hauptgruppe

Verbindung	Molgewicht M	lgM	$S^o_{(298)}$	Lit.	$lgS^o_{(298)}$	$S^o_{(298)}$ ermittelt durch Schätzung$^+$ (vgl. Abb. 10a)	$lgS^o_{(298)}{}^+$
SiS	60,2	1,780	53,4	54	1,728	53,4	1,728
GeS	104,7	2,020	56,3	54	1,751	$56,1^+$	$1,749^+$
SnS	150,8	2,178	57,9	54	1,763	57,9	1,763
PbS	239,3	2,379	60,2	54	1,780	60,2	1,780
SiSe	107,1	2,030	56,2	54	1,750	$56,9^+$	$1,755^+$
GeSe	151,6	2,181	59,2	54	1,772	$58,9^+$	$1,770^+$
SnSe	197,7	2,296	60,8	54	1,784	$60,4^+$	$1,781^+$
PbSe	286,2	2,457	63,0	54	1,799	$62,7^+$	$1,797^+$
SiTe	155,7	2,192	58,2	54	1,765	$59,3^+$	$1,773^+$
GeTe	200,2	2,301	61,1	54	1,786	61,1	1,786
SnTe	246,3	2,391	62,7	54	1,797	62,7	1,797
PbTe	334,8	2,525	64,9	54	1,812	64,9	1,812

Tab. 6 : Standardentropien, Molgewichte und ihre Logarithmen von Dichalkogeniden der 4. Hauptgruppe

Verbindung	Molgewicht M	lgM	S^{o}_{298}	Lit.	lgS^{o}_{298}	$S^{o}_{(298)}$ ermittelt durch Schätzung^{+} (vgl. Abb.10b)	lgS^{o+}
SiS_2	92,2	1,965	60,1	54	1,779	60,1	1,779
GeS_2	136,7	2,136	63,1	54	1,800	$63,5^{+}$	$1,803^{+}$
SnS_2	182,9	2,262				$65,6^{+}$	$1,817^{+}$
PbS_2	271,4	2,434				$69,2^{+}$	$1,840^{+}$
$SiSe_2$	186,0	2,270	66,0	54	1,820	66,0	1,820
$GeSe_2$	230,5	2,363	68,1	54	1,833	$68,6^{+}$	$1,836^{+}$
$SnSe_2$	276,7	2,442				$70,5^{+}$	$1,848^{+}$
$PbSe_2$	365,2	2,563				$74,0^{+}$	$1,868^{+}$
$SiTe_2$	283,3	2,452	69,5	54	1,842	$70,0^{+}$	$1,845^{+}$
$GeTe_2$	327,8	2,516	73,0	54	1,863	$72,3^{+}$	$1,859^{+}$
$SnTe_2$	373,9	2,573	79,8	39	1,902	$74,3^{+}$	$1,871^{+}$
$PbTe_2$	462,4	2,665				$77,8^{+}$	$1,891^{+}$

3.5. Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen mit dem Computerprogramm EQUICA [83]

3.5.1. Arbeitsweise des Computerprogramms

Das Programm arbeitete nach dem Prinzip der Minimalisierung der Freien Gibbs'schen Enthalpiewerte für die vorgegebenen Elemente und Verbindungen in einem System in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

Für den Input waren folgende Angaben notwendig:

1. eine Liste der atomaren oder molekularen Species, die gasförmig oder als Bodenkörper vorlagen;
2. ein Phasenparameter zur Charakterisierung des Aggregatszustandes jeder Species;
3. Druck und Temperatur für die Berechnung;
4. die Gibbs'sche Enthalpie jeder Species für jede Temperatur: $\Delta G^{o}_{(T)}$, p = 1 atm
   Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung (5);
5. eine Abschätzung der molaren Menge jeder Species im System (diese Angaben dienten lediglich der Berücksichtigung der Gesamtstöchiometrie im System und mußten nur näherungsweise die Gleichgewichtswerte sein).

Der Output beinhaltet folgende Daten:

1. ein Ausdruck aller Inputdaten zur Kontrolle;
2. die molaren Mengen jeder Species bei den Gleichgewichtsbedingungen;
3. die Gleichgewichtskonstante jeder Species am Gleichgewicht;
4. den Partialdruck jeder gasförmigen Species am Gleichgewicht.

3.5.2. Auswahl der Reaktionsteilnehmer und -produkte

Bei Reaktionstemperaturen im Bereich 1100 bis 1200°C und Drucken bis maximal 10 atm lagen alle Verbindungen (SiY und SiY_2) als Gase vor. Von den gasförmigen Chalkogeniden waren unter diesen Bedingungen nur die Species Y_2 und Y stabil. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde Silicium als einziger möglicher Bodenkörper zugelassen.

3.5.3. Berechnung der Gibbs'schen Enthalpie der zu betrachtenden Species in Abhängigkeit von der Temperatur (p = 1 atm)

Die für die Berechnung der allgemeinen Funktionen G(T) notwendigen Daten sind in der Tab. 7 zusammengefaßt.
Die Berechnung erfolgte nach Gleichung (5) (vgl. 3.4.2.).
Die Ergebnisse für die verschiedenen Species gibt Tab. 8 wieder.
Die ΔG^o-Werte der verschiedenen Species eines jeden Systems wurden in einem vorgeschalteten Programm für die einzelnen Temperaturen berechnet und dann als Inputinformation dem Rechenprogramm EQUICA zugeführt.

3.6. Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen im System Silicium-Chalkogen

3.6.1. Verhältnisse im System Silicium-Schwefel ohne Siliciumbodenkörper

Tab. 7 : Übersicht über die thermodynamischen Daten für die Gleichgewichtsberechnungen

Verbind. / Element	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ [kcal/mol]	S^{o}_{298} [cal/mol·grd]	Cp [cal/grd·mol]		
			A	$B \cdot 10^{-3} T$	$C \cdot 10^{5} T^{-2}$
Si(f)	0	4,5	5,7	0,6	- 1,0
SiS_2(g)	- 6,6	60,1	13,8	0,1	- 1,4
SiS(g)	24,9	53,4	8,6	0,2	- 0,8
S_2(g)	31,0	54,5	8,5	0,3	- 0,8
S(g)	66,7	40,1	5,4	5,5	0
$SiSe_2$(g)	11,6	66	13,8	0	- 1,1
SiSe(g)	33,0	56,9	8,8	0,1	- 0,7
Se_2(g)	33,3	58,2	10,7	- 0,6	- 0,6
Se(g)	56,3	42,2	5,1	0,4	- 0,2
$SiTe_2$(g)	50,3	70,0	13,8	0	- 0,8
SiTe(g)	51,3	61,1	8,9	0,1	- 0,6
Te_2(g)	38,3	61,9	8,6	0,3	0
Te(g)	50,6	43,6	4,6	0,4	0,2

Tab. 8 : Allgemeine Funktionen ΔG (T, p = 1 atm) der Species thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen (ΔG[cal/mol])

Verbindung / Element	A_1	$A_2 \cdot T$	$A_3 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$	$A_4 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$	$A_5 \cdot T \cdot \ln T$
Si(f)	- 2060,8	34,5	- 0,3	0,5	- 5,7
SiS_2(g)	- 11186,8	32,4	- 0,1	0,7	- 13,8
SiS(g)	22059,9	4,9	- 0,1	0,4	- 8,6
S_2(g)	28185,2	3,0	- 0,2	0,4	- 8,5
S(g)	64846,6	- 2,3	- 2,8	0	- 5,4
$SiSe_2$(g)	7118,5	27,0	0	0,6	- 13,8
SiSe(g)	30138,3	2,4	- 0,1	0,4	- 8,8
Se_2(g)	29936,7	13,6	0,3	0,3	- 10,7
Se(g)	54695,3	- 5,8	- 0,2	0,1	- 5,1
$SiTe_2$(g)	45919,1	22,9	0	0,4	- 13,8
SiTe(g)	50829,1	- 1,2	- 0,1	0,3	- 8,9
Te_2(g)	35723,9	- 4,2	- 0,2	0	- 8,6
Te(g)	49278,5	- 12,8	- 0,2	- 0,1	- 4,6

3.6.1.1. Graphische Darstellung der Rechenergebnisse

Für die Berechnungen wurde $SiS_2(g)$ zu 100 % neben den möglichen Zerfallsprodukten SiS(g), $S_2(g)$ und S(g) vorgegeben. Die Partialdruckverteilung von $SiS_2(g)$ und SiS(g) ist in Abb. 11 dargestellt. Der Anteil von $S_2(g)$ ist gerade halb so groß wie der von SiS(g) und ist der Übersichtlichkeit wegen nicht mit aufgetragen. Der Partialdruck von S(g) ist vernachlässigbar. Aus der graphischen Darstellung sind die folgenden Punkte herauszustellen:

1. Siliciumdisulfid zerfällt bei kleinen Drücken und hohen Temperaturen in Siliciummonosulfid und Schwefel (P: 10^{-5} - 10^{-2} atm, T>1500 K).
2. Mit steigendem Druck verschiebt sich die Zerfallsneigung zu höheren Temperaturen und wird bei Drücken >1 atm in dem betrachteten Temperaturbereich unbedeutend.

3.6.1.2. Diskussion der Rechenergebnisse im Zusammenhang mit Dampfdruckmessungen an Siliciumdichalkogeniden zur Bestimmung thermodynamischer Daten (SiS_2,$SiSe_2$)

Zur Bestimmung thermodynamischer Daten von Dichalkogeniden der 4. Hauptgruppe wurde wiederholt ihr Verdampfungsverhalten im Sinne der allgemeinen Reaktion

$$MY_2(f) \longrightarrow MY(g) + \frac{1}{2} Y_2(g)$$

in Verbindung mit einem Massenspektrometer untersucht [36-39, 58]. Auf Grund dieses Verhaltens stellte sich die Frage, ob Dampfdruckmessungen von festen Dichalkogeniden zu richtigen thermodynamischen Werten führen können.

In einer sehr ausführlichen Arbeit zu diesem Problem beschrieb L. Theisen Dampfdruckmessungen an Siliciummono- und -dichalkogeniden [40]. Deshalb werden die daraus resultierenden thermodynamischen Daten mit den Schätzwerten der vorliegenden Arbeit verglichen (vgl. 3.4.2.). Außerdem wurden die experimentell bestimmten Dampfdruckkurven [40] den berechneten gegenübergestellt. Schließlich konnten die geschätzten Standardbildungsenthalpien von SiS_2(g) und $SiSe_2$(g) mit Hilfe der integrierten Clausius-Clapeyron'schen Gleichung (3) auf ihre Verläßlichkeit hin geprüft werden.

$$\lg p = -\frac{\Delta H^{o}_{sub} + \int_{298}^{T} \Delta Cp\,dT}{2{,}303\ R \cdot T} + \frac{\Delta S^{o}_{sub} + \int_{298}^{T} \frac{\Delta Cp}{T}\,dT}{2{,}303\ R} \qquad (6)$$

Dazu war es erforderlich, die Sublimationsenthalpie mit Hilfe von geschätzten Daten und Literaturwerten (S^{o}_{298}, Cp) bei der Sublimationstemperatur zu ermitteln (Gleichung (6)) und auf Normalbedingungen umzurechnen. Aus der Summe dieser Standardsublimationsenthalpie und der -bildungsenthalpie von SiY_2(f) ergab sich die -bildungsenthalpie des gasförmigen Siliciumdichalkogenids. Tab. 9 gibt einen Überblick über die verschiedenen Werte.

Um die von L. Theisen ermittelten Werte mit den Schätzwerten der vorliegenden Arbeit zu vergleichen, wurden die für 1000 K angegebenen Größen für die Sublimation auf 298 K umgerechnet. Die Enthalpien liegen nun für SiS_2 um etwa 10 kcal und für $SiSe_2$ um etwa 3 kcal über den Werten der vorliegenden Arbeit. Die Entropien sind für SiS_2 vergleich-

Tab. 9 : Thermodynamische Werte: a) berechnet mittels Angaben von L. Theisen, b) aus der vorliegenden Arbeit (+)
(Enthalpiewerte [cal/mol], Entropiewerte [cal/grd·mol])

Thermodynamische Werte	SiS_2	$SiSe_2$
Standardsublimationsenthalpie	63638	49467
	53400+	46600
Standardbildungsenthalpie	3638	14467
	- 6600+	11600+
Standardsublimationsentropie	41,9	31,5
	40,9+	43,5+
Standardentropie	61,1	54,0
	60,1+	66,0+

bar, bleiben aber für $SiSe_2$ um 12 cl unter dem Schätzwert. Die Dampfdrücke selbst sind wesentlich niedriger als die mit den Schätzwerten berechneten. Als Folge davon führt die Extrapolation der Theisen'schen Dampfdruckkurven zu weit höheren Siedepunkten als in der Literatur angegeben (SiS_2: 1667 statt 1403 K).

Der aus der Standardsublimationsentropie und der -bildungsentropie für $SiY_2(f)$ erhältliche Entropiewert (S^o_{298}) für $SiY_2(g)$ ist im Fall des $SiSe_2(g)$ kleiner als der für $SiS_2(g)$. Dies steht im Widerspruch zur thermodynamischen Erfahrung.

Die thermodynamischen Verhältnisse im System Silicium-Chalkogen machen deutlich, daß sowohl Siliciumdichalkogenide als auch -monochalkogene in der Gasphase Zersetzungsreaktionen unterworfen sind. Die Siliciumdichalkogenide zerfallen in der Reihe vom Schwefel zum Tellur immer leichter in Siliciummonochalkogenide und Chalkogen. Gleichzeitig setzt sich bei den Siliciummonochalkogeniden die Neigung, im Silicium und Chalkogen zu dissoziieren in der gleichen Reihe fort. Doch die Disproportionierung der Siliciummonochalkogenide in Silicium und Siliciumdichalkogenid ist noch ausgeprägter. Die energetische Begünstigung dieser Reaktion nimmt vom Tellur zum Schwefel hin zu (ΔG^{o}_{R} wird kleiner). Diese Überlegungen und die thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen zeigen, daß die Siliciumdichalkogenide in der Gasphase nicht als einheitliche Verbindungen vorliegen. Vielmehr setzen sie sich entsprechend den vorgegebenen Temperatur- und Druckbedingungen ins Gleichgewicht mit Siliciummonochalkogeniden, freiem Chalkogen und Silicium als Bodenkörper. Dieses Bestreben nimmt mit steigender Temperatur und sinkendem Druck zu und prägt sich im System Silicium-Chalkogen vom Schwefel zum Tellur hin aus.
Eine kritische Prüfung thermodynamischer Daten von Dichalkogeniden, die aus Dampfdruckmessungen ohne gleichzeitige Analyse der Gasphase ermittelt wurden, erscheint deshalb angebracht. Die Ergebnisse von L. Theisen zeigen besonders deutlich im Falle der Sublimationsentropie von $SiSe_2$, daß die Deutung der Meßergebnisse zweifelhaft ist.

3.6.2. Verhältnisse im System Silicium-Chalkogen mit Siliciumbodenkörper

3.6.2.1. Graphische Darstellung der Rechenergebnisse

In der Abb. 12-14 sind die Ergebnisse der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen für die einzelnen Systeme dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des Partialdrucks einer jeden gasförmigen Species ist jeweils für einen Gesamtdruck von 1 und 10 atm eingezeichnet. Die übrigen Kurven bewegen sich in diesem Intervall und sind der Übersichtlichkeit wegen weggelassen worden. Die Gegenüberstellung der 3 Systeme führt zu folgenden Aussagen:

a) Der Partialdruckbereich erstreckt sich im System Silicium-Schwefel über 14 Zehnerpotenzen und nimmt über Silicium-Selen (10) zum System Silicium-Tellur auf 5 Zehnerpotenzen ab.

b) Die in der Gasphase vorherrschenden Species sind im System Silicium-Schwefel die beiden Siliciumsulfide, während beim Übergang zu Silicium-Tellur die Komponenten Y_2 und Y_1 einen größeren Anteil am Partialdruck ausmachen. Schließlich überwiegt im System Silicium-Tellur Te_2 gegenüber den Siliciumtelluriden.

c) Das Verhältnis Siliciumdisulfid zu Siliciummonosulfid nimmt bei gleichen Bedingungen (P,T) vom System Silicium-Schwefel zum System Silicium-Tellur hin ab. Innerhalb der einzelnen Systeme sinkt dieses Verhältnis mit Zunahme von Druck und Temperatur.

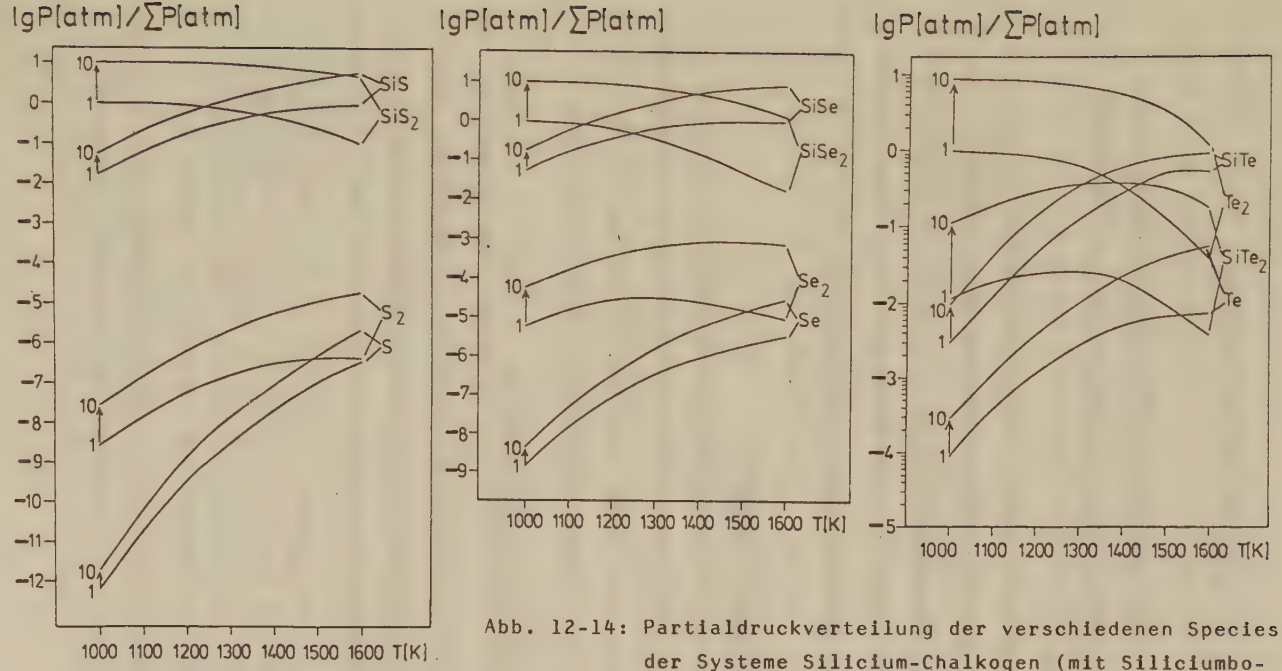


Abb. 12-14: Partialdruckverteilung der verschiedenen Species der Systeme Silicium-Chalkogen (mit Siliciumbodenkörper, Druckbereich: 1-10 atm)
12) Silicium-Schwefel, 13) Silicium-Selen,
14) Silicium-Tellur

Die Partialdrücke von SiY(g) und SiY_2(g) sind erst oberhalb von Kp physikalisch sinnvoll

4. Transport von Silicium mit Chalkogenen

4.1. Auswirkungen der thermodynamischen Verhältnisse in den Systemen Silicium-Chalkogen auf das Transportgeschehen

Aus den thermodynamischen Überlegungen heraus und den Ergebnissen der Gleichgewichtsberechnungen ist es nun möglich, das Transportverhalten zu verstehen. Besonders wichtig sind dabei Transportrichtung und Geschwindigkeit. Außerdem ist der Mechanismus des Gastransports von Interesse.

4.1.1. Gasphasenlöslichkeit

In neuerer Zeit wurde für die Beschreibung des Transportverhaltens der Begriff der sogenannten Gasphasenlöslichkeit λ eingeführt, eine Größe, die unmittelbar aus den Partialdrücken der gasförmigen Reaktionsteilnehmer hervorgeht:

$$\lambda = \frac{\text{gelöste Bodenkörpermenge}}{\text{Lösungsmittelmenge}} = \frac{p^+(Si)}{p^+(Y)} \qquad (7)$$

p^+ sind die Bilanzdrücke von Silicium und Chalkogen, die sich ihrerseits wiederum aus den Partialdrücken aller silicium- und chalkogenhaltigen Species ergeben [63, 64].

$$p^+(Si) = p(SiY) \qquad (8)$$

$$p^+(Y) = 2p(SiY_2) + p(SiY) + 2p(Y_2) + p(Y) \qquad (9)$$

Bei vorgegebenem Gesamtdruck bestimmt der Verlauf der Temperaturabhängigkeit von λ die Transportrichtung in einem System. Ein mit der Temperatur ansteigendes λ bedeutet

Transport von heiß nach kalt, ein mit der Temperatur sinkendes λ das Gegenteil. Ein Maximum oder Minimum im Verlauf von λ zeigen eine Transportumkehr an (vgl. System Silicium-Jod [65,77] und Germanium-Jod [64]). Die Transportgeschwindigkeit ist proportional der Differenz der Gasphasenlöslichkeiten bei Auflösungs- und Abscheidungstemperatur. In der Abb. 15 ist das temperaturabhängige Verhalten von der verschiedenen Systeme bei Gesamtdrücken von 1 und 10 atm dargestellt. Für die übrigen Druckbedingungen in diesem Intervall verläuft λ innerhalb dieser Grenzkurven. In allen Fällen nimmt λ mit der Temperatur zu. Der Anstieg beschleunigt sich in der Reihe Schwefel-Tellur. Dies bedeutet eine zunehmende Transportgeschwindigkeit. Im vorliegenden Fall verhalten sich die aus λ ermittelten Transportraten der einzelnen Systeme (Si-S:Si-Se:Si-Te) untereinander wie 1:1,4:3 (für T_m=1473 K, P=5atm, T=0,1 K).

4.2. Berechnung der Transportrate

Die aus der Thermodynamik ersichtlichen relativen Transportgeschwindigkeiten werden experimentell weitgehend bestätigt (vgl. Tab. 10). Die transportierte Bodenkörpermenge läßt sich nach H. Schäfer näherungsweise unter der Bedingung berechnen, daß der Stofftransport im wesentlichen von der Diffusion der Gasmoleküle bestimmt wird [65].

$$n_{Si} = \frac{i}{j} \cdot \frac{P_{SiY}}{\sum P} \cdot \frac{T^{0,8} \cdot q \cdot t}{s} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-4} \ [mol] \qquad (10)$$

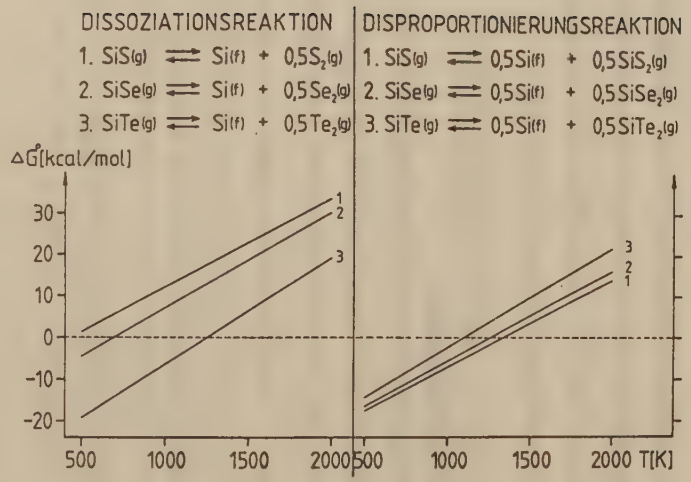


Abb. 15: Temperaturabhängigkeit der Gibbs´schen Reaktionsenthalpie $\Delta G^{o}_{R} = \Delta H^{o}_{R} - T\Delta S^{o}_{R}$ für Dissoziations- und Disproportionierungsreaktion von Siliciumchalkogeniden

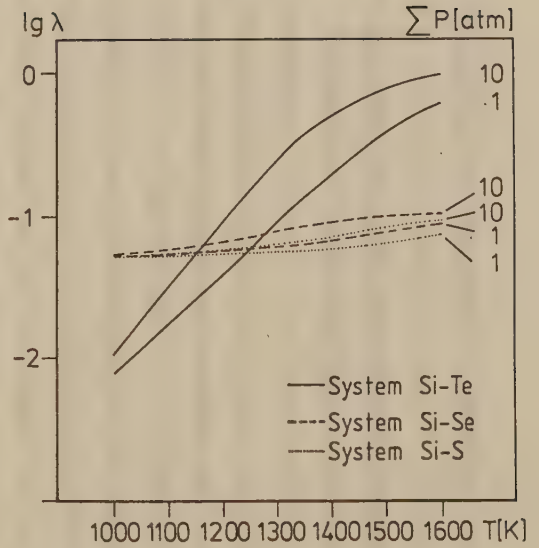


Abb. 16: Abhängigkeit der Gasphasenlöslichkeit von der Temperatur im Gesamtdruckbereich von 1 - 10 atm

i,j sind die Koeffizienten der Reaktion

$$i\ Si(f) + kY_2(g) \longrightarrow j\ SiY(g)$$

$n_S i$: mole transportiertes Silicium

ΔP_{SiY} : Differenz der Partialdrucke des in der Gasphase gelösten Siliciums [atm]

$\sum P$: mittlerer Gesamtdruck [atm]

T : mittlere Temperatur der Transportstrecke [K]

q : Querschnitt der Transportstrecke [cm^2]

t : Transportzeit [h]

s : Länge der Transportstrecke [cm]

Die Druckdifferenzen ΔP_{SiY} sind den Computerausdrucken der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen für die vorgegebenen Gesamtdrücke entnommen.

Die Tab. 10 gibt eine Übersicht über die experimentellen Parameter der epitaxialen Aufwachsungen, sowie über die nach Gl.(10) berechneten und die beobachteten Transportraten. Die berechneten transportierten Siliciummengen weichen von den experimentell beobachteten ab, wobei sich innerhalb der Reihe Schwefel-Selen-Tellur die Unterschiede gegenüber den Rechenwerten verringern. Dies zeigt einmal, daß mit zunehmendem Gesamtdruck die Näherungen bezüglich Diffusionskoeffizienten und ungestörter Diffusion der Gasmoleküle im Transportsystem immer weniger gelten. Zum anderen sollte in allen drei Fällen etwa gleich viel Silicium transportiert werden, bestimmten allein Diffusion bzw. Diffusion und Konvektion zusammen die Transportgeschwindigkeit. Da diese jedoch von Schwefel zu Tellur hin stark zunimmt, dürften

Tab. 10: Experimentelle Parameter der Transportreaktionen zur epitaxialen Aufwachsung von Silicium im System Silicium - Chalkogen sowie berechnete und experimentelle Transportraten

Transportsystem	Si-S	Si-Se	Si-Te
i	0,5	0,5	1
j	1	1	1
P_{SiY} [atm]	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$4,12 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$
P [atm]	10	3	4
T_m [K]	1473	1473	1473
q [cm^2]	4,9	4,9	5,3
t [h]	456	97	192
s [cm]	0,04	0,04	0,04
n_{Si} (berechnet) [mol]	0,29	0,05	0,40
n_{Si} (experimentell) [mol]	0,027	0,037	0,18
Aufwachsrate/h [µm]	1,3	9,3	20,8

die heterogenen Reaktionen bei Auflösung und Abscheidung von Silicium das Transportgeschehen maßgeblich beeinflussen. Eine ausführliche Diskussion des massen- bzw. kinetisch kontrollierten Transports gibt D. Shaw [82].
Das experimentell beobachtete Verhältnis der Transportraten von drei ausgewählten Beispielen beträgt Si-S:Si-Se:Si-Te = 1:7:16.
Ein interessanter Vergleich der Transportgeschwindigkeiten der Systeme Silicium-Chalkogen bietet sich mit dem sehr gut untersuchten Transport von Silicium mit Jod an. Unter den gleichen Bedingungen der epitaxialen Aufwachsung wird der Siliciumtransport hier vergleichbar mit dem Selensystem (Aufwachsrate/h: 8,6 µm, vgl. dazu Tab. 10).

4.3. Deutung des Transportgeschehens auf der Grundlage der thermodynamischen Eigenschaften der einzelnen Systeme Silicium-Chalkogen

4.3.1. Für den Gasphasentransport geeignete Reaktionen

Nach den empirischen Regeln von H. Schäfer [65] ist ein Transport bei Reaktionen mit $\Delta S^{o}_{R(298)}$-Werten $\geq$ 10 cal/grd mol nur dann zu erwarten, wenn $\Delta H^{o}_{R(298)}$ und $\Delta S^{o}_{R(298)}$ gleiches Vorzeichen besitzen. Der Transporteffekt wird groß, wenn lgKp(T) der Reaktion gegen Null geht.
Für das System Silicium-Chalkogen bieten sich zwei Reaktionen mit Transporteignung an, die in der Lage sind, sowohl einen Siliciumbodenkörper aufzunehmen, als diesen auch aus der Gasphase wieder abzuscheiden, nämlich die

Disproportionierung (11) und die Dissoziation (12) von Siliciummonochalkogenid:

$$SiY(g) \rightleftharpoons 0{,}5\ Si(f) + 0{,}5\ SiY_2(g) \qquad (11)$$

$$SiY(g) \rightleftharpoons Si(f) + 0{,}5\ Y_2(g) \qquad (12)$$

In Abb. 14 ist der temperaturabhängige Verlauf von ΔG^o_R beider Reaktionstypen für die einzelnen Systeme dargestellt. Die Gibbs´schen Reaktionsenthalpien für Disproportionierung und Dissoziation weisen in der Reihe Schwefel ⟶ Tellur eine gegenläufige Tendenz auf. Während lgKp (1473 K) für die Disproportionierung in der Reihe von Schwefel nach Tellur absinkt, nimmt er für die Dissoziation zu (Tab. 11). Bei der Transporttemperatur von 1473 K ist also in den Systemen Silicium - Schwefel bzw. - Selen die Disproporionierungsreaktion und im System Silicium - Tellur die Dissoziationsreaktion transportbestimmend (vgl. dazu auch [41]).

4.3.2. Mechanismus des chemischen Transports - Quantitative Beschreibung mit Hilfe der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen

Eine sehr hilfreiche Unterstützung ist bei der Deutung des Transportgeschehens auch die Analyse der Partialdruckdifferenzen zwischen den Temperaturgrenzen. Um vergleichbare Bedingungen mit dem Experiment zu haben, wurden $T_2 - T_1 = 1$ K (1474-1473) und $\sum P = 10$ atm gewählt. Die Partialdruckdifferenzen ΔP der verschiedenen Species für die einzelnen Transportsysteme wurden im Sinne $p(T_2)-p(T_1)$ ermittelt (Tab. 12). In dem Maß, wie in den Systemen

Tab. 11: Reaktionsenthalpien, -entropien und Logarithmen der Gleichgewichtskonstanten für a) Disproportionierung und b) Dissoziation von Siliciummonochalkogeniden

	Reaktionssystem	$\Delta H^{o}_{R(298)}$ [kcal/mol]	$\Delta S^{o}_{R(298)}$ [cal/grd·mol]	$lgKp_{(298)}$	$lgKp_{(1473)}$
a)	Si-S	- 28,2	- 21,1	16,0	- 0,4
	Si-Se	- 27,2	- 21,6	15,1	- 0,7
	Si-Te	- 26,1	- 23,9	13,8	- 1,4
b)	Si-S	- 9,4	- 21,6	2,2	- 3,3
	Si-Se	- 16,3	- 23,3	6,8	- 2,7
	Si-Te	- 32,1	- 25,7	17,8	- 0,9

Silicium-Schwefel, -Selen der Partialdruck von Siliciummonochalkogenid von der höheren zur tieferen Temperatur abnimmt, steigt der von Siliciumdichalkogenid an. Die Mengen an freiem Chalkogen sind gegenüber diesen Beträgen nicht von Bedeutung. Im System Silicium-Tellur gewinnt das freie Chalkogen (Te_2) die vorherrschende Stellung. Der Anteil des Siliciumditellurids wird vernachlässigbar. Während der Anteil von Siliciummonotellurid mit abnehmender Temperatur sinkt, steigt der von Te_2 etwa um denselben Betrag an.

Es zeichnen sich also zwei verschiedene Tendenzen im Wechselspiel der Partialdrücke zwischen den gasförmigen Species ab. Während in den Systemen Silicium-Schwefel

Tab.12: Partialdruckdifferenzen der auftretenden Species der verschiedenen Systeme Silicium-Chalkogen zwischen 1474,0 und 1473,0 K ($\sum P$ = 10 atm)

System	P[atm] der verschiedenen Species			
	SiY_2	SiY	Y_2	Y
Si-S	$-1{,}67522 \cdot 10^{-2}$	$+1{,}67570 \cdot 10^{-2}$	$+5{,}57975 \cdot 10^{-8}$	$+5{,}00183 \cdot 10^{-9}$
Si-Se	$-1{,}99671 \cdot 10^{-2}$	$+1{,}99671 \cdot 10^{-2}$	$-4{,}07450 \cdot 10^{-7}$	$+1{,}03965 \cdot 10^{-7}$
Si-Te	$-7{,}65860 \cdot 10^{-4}$	$+2{,}38761 \cdot 10^{-2}$	$-2{,}32907 \cdot 10^{-2}$	$+1{,}80050 \cdot 10^{-4}$

und -Selen die Siliciumchalkogenide das Transportgeschehen bestimmen, sind dies im Fall Tellur Siliciummonotellurid und Te_2. Dies bedeutet, daß einerseits Silicium überwiegend durch Disproportionierung und andererseits durch Dissoziation von Siliciummonochalkogenid aus der Gasphase abgeschieden wird (vgl. Abb. 16).

4.4. Optimierung der Transportbedingungen zur epitaxialen Abscheidung von Silicium

Faktoren, welche grundsätzlich den Transport beeinflussen, sind im wesentlichen folgende:

a) die absolute Temperatur,

b) die Partialdruckdifferenz des in der Gasphase gelösten Siliciums,

c) der Gesamtdruck des Systems,

d) der Abstand zwischen der Auflösungs- und Abscheidungs-

zone von Silicium,

e) der Einfluß von Konvektionsströmungen im Gasraum.

Die aufgeführten Parameter stehen untereinander in einer engen Wechselbeziehung und können in der Regel nicht unabhängig voneinander variiert werden. Für die epitaxiale Abscheidung von Silicium, die ja sehr nahe am chemischen Gleichgewicht zwischen Auflösung und Abscheidung ablaufen muß, erfordert diese Tatsache eine Optimierung des Transportgeschehens. Die Einstellung nicht zu langer Reaktionszeiten, bei der die Gleichmäßigkeit der wachsenden Schicht durchwegs gewährleistet bleibt, erlaubt nur einen sehr engen Spielraum, in dem die verschiedenen Größen verändert werden können.

Mit zunehmender Temperatur nimmt im allgemeinen die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Transportrate zu. Für den wachsenden Kristall wirkt sich dabei die größere Beweglichkeit der Siliciumatome - natürlich auch im Zusammenhang mit der Bildung von Siliciumchalkogenverbindungen - günstig auf seine kristallographische Güte aus.

Optimale Partialdruckdifferenzen des in der Gasphase gelösten Siliciums, die mit der kritischen Keimbildungsdichte an der Oberfläche des Keimkristalls zusammenhängen, stellen sich bei Temperaturdifferenzen zwischen 0,1 und 0,2°C (indirekte Messung), Abständen der Siliciumscheiben voneinander zwischen 0,4 und 0,5 mm und bei Gesamtdrücken bis maximal 10 atm ein. Bewegt man sich mit einem oder mehreren Parametern unterhalb dieser Bedingungen, kann die Gleichmäßigkeit der Aufwachsung noch gesteigert werden (vgl. Abb. 23a)

Gleichzeitig nimmt jedoch die Transportzeit erheblich zu. Schon geringe Abweichungen oberhalb dieser Schwelle stören den gleichmäßigen Aufwachsvorgang. Mögliche Folgen können Lunkerbildung innerhalb der Epitaxieschicht sein. Bei weiterer Entfernung davon gewinnt die Ausbildung orientiert wachsender Einzelkristalle immer mehr an Gewicht.
Der Einfluß thermischer Konvektionsströmungen in der Gasphase zeigt sich besonders deutlich bei der senkrechten Anordnung des Transportsystems. Unter sonst gleichen Bedingungen erfolgt der Transport von unten nach oben erheblich schneller als umgekehrt. Dadurch wird vielmehr ein ungleichmäßiges Wachstum der Epitaxialschicht begünstigt. In der Praxis erweist sich die Transportrichtung von oben nach unten (natürliche thermische Schichtung) als beste Lösung für die epitaxiale Abscheidung. Es ist durchaus einzusehen, daß eine weitgehend diffusionsbedingte Gasströmung im Transportraum ein regelmäßiges Wachstum begünstigt.
Die Grenzen der experimentellen Anordnung werden im wesentlichen durch zwei Bedingungen vorgegeben. Wenn Quarzglas nicht mehr chemisch inert genug gegenüber der Gasphase und Silicium ist, kann der Transport von SiO_2 nicht mehr als vernachlässigbar angesehen werden ($T > 1250^{o}C$). Außerdem ist die Druckstabilität der Ampulle bei Drücken von 20 atm und mehr im Temperaturbereich um $1200^{o}C$ nicht mehr gewährleistet.

4.5. Diffusion von Chalkogenen in Silicium

Eine der klassischen Methoden, Silicium mit Fremdstoffen zu dotieren, ist die Diffusion. Carlson et al. studierten zum ersten Mal die Eindiffusion von Schwefel in einkristallines Silicium [84]. In der Literatur gibt es seitdem eine Reihe von Arbeiten, die sich mit den physikalischen Eigenschaften von chalkogendotiertem Silicium befassen [84 - 129]. Oftmals wurden die einzelnen Chalkogene in den Kristall eindiffundiert [84-95, 97-103, 105, 107, 108, 112-114, 116-121, 126]. In der vorliegenden Arbeit sollten die physikalischen Eigenschaften dotierter Kristalle über Eindiffusion mit denen, die aus der Gasphase gewachsen sind, verglichen werden.

4.5.1. Physikalische und thermodynamische Gesichtspunkte

Die in der Literatur vorliegenden Diffusionskoeffizienten der Chalkogene für 1200°C fordern mit Ausnahme von Schwefel sehr lange Diffusionszeiten bei Kristalldicken von 0,5 - 1 mm (Tab. 13, Abb. 26). Die üblicherweise angewendeten Diffusionszeiten von 1 Tag sind deshalb für die Eindiffusion von Selen oder Tellur nicht ausreichend, um eine Sättigung des gesamten Kristalls zu erzielen. Dazu war es notwendig, die Siliciumkristalle mehrere Tage einer Siliciumchalkogenid-Chalkogendampfatmosphäre auszusetzen. Der geringe Diffusionskoeffizient von Te [121] würde sogar für einen 0,5 mm dicken Kristall bei 1200°C eine Zeit von 2 Jahren erfordern bei beidseitiger Eindiffusion, um eine Sättigung des Kristalls zu erreichen. Dieser Diffusions-

koeffizient erscheint auf Grund des experimentellen Befunds der vorliegenden Arbeit als zu niedrig.
Die Erfahrungen aus dem Transportverhalten des Systems Silicium - Chalkogen lehrten, daß nur unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen eine Eindiffusion von Chalkogenen ohne größere äußere Veränderungen des Kristalls über einen längeren Zeitraum gewährleistet wurde. Es kam im wesentlichen darauf an, einen Abtransport von Silicium zu verhindern. Deshalb mußten die zu dotierenden Siliciumscheiben ähnlich wie bei der epitaxialen Abscheidung an der kältesten Stelle des Diffusionssystems zu liegen kommen (vgl. 2.5.6.). Das Gasvolumen wurde genau so groß gewählt wie im Fall der epitaxialen Abscheidung von Silicium. Dies gewährleistete bei Gesamtdrücken von ca. 1 - 2 atm genügend kleine Mengen an Chalkogen für eine nicht zu intensive Reaktion zwischen Silicium und Chalkogen. Erst dadurch wurde eine schonende Diffusion über längere Zeit möglich. Besonders die große Reaktionsfreudigkeit von Tellur mit Silicium verursachte bei einem Überangebot an Tellur Korrosion des Einkristalls. In gleicher Weise wirkte sich ein zu steiler Temperaturabfall in der Scheibendicke aus. Ein Temperaturgradient von $0{,}1\,^{\circ}C$ innerhalb einer Kristalldicke von 0,5 mm erwies sich als günstig. Während Silicium ausschließlich oberhalb der Sublimationstemperaturen von Siliciumchalkogeniden transportiert wurde, war eine Eindiffusion von Schwefel und Selen auch unter Zweiphasen-Bedingungen möglich.

Bei Schwefel wurden 950°C als unterste Grenze für eine homogene Dotierung (maximale Löslichkeit) ermittelt. Allerdings waren sehr lange Diffusionszeiten erforderlich (für eine 0,5 mm dicke Siliciumscheibe ca. 2 Wochen). Die oberste Temperatur wurde im wesentlichen von der thermischen und mechanischen Stabilität der Quarzampulle bestimmt.
Bei der Eindiffusion von Selen bei 1200°C erschien eine Woche für 0,5 mm dicke Scheiben ausreichend.
Tellur diffundierte erst ab ca. 1200°C merklich im Silicium ein. Eine Dotierung unterhalb dieser Temperatur war nur über die Gasphasenabscheidung möglich.

5. Kristallmorphologie des transportierten Siliciums

5.1. Abscheidung von Silicium auf artfremdem Substrat

5.1.1. Kristallformen im strömenden System

Neben polykristallinen Siliciumablagerungen wird auch die Bildung von Haarkristallen (Whiskers) beobachtet (Abb. 17, 18). Deren Habitus erinnert sehr stark an Wachstumsformen, wie sie an monokristallinen Dünnstäben im System Si-H-Cl gefunden wurden. Hier wie dort bilden sich sechs $\{112\}$-Mantelflächen parallel zur $[111]$-Achse aus. Sie sind entweder glatt oder im Sinne der Schnittlinie von $\{111\}$-Ebenen geriffelt (18a,b). Eine weitere Wachstumsform finden wir in Abb. 18d. Dort vollzog sich der Prozeß der Zwillingsbildung senkrecht zur Nadelachse durch periodische Veränderung der Wachstumsbedingungen. Gelegentlich treten auch Nadeln mit Wachstumsstörungen in den Mantelflächen auf, die verzwillingt sind (18c). Ein solcher Effekt wird durch Störung der Grenzflächen in einer bestimmten Phase des Radialwachstumsvorgangs (Verdickung des Kristalls) verursacht.

Als Nebenprodukt kristallisiert im schwefelreichen Teil des Reaktionsraums Siliciumdisulfid in Form sechseckiger hohler Kristalle (Abb. 19;vgl. auch Abb. 1). Derartige Hohlkristalle bilden sich auch im geschlossenen System bei Schwefelüberschuß in der Gasphase. Die röntgenographische Untersuchung (Drehkristall-, Weissenbergaufnahme: Äquator $[80]$) beweist die kristallographische Identität mit den in der Literatur beschriebenen Nadeln [2, 3]. Es handelt sich im vorliegenden

Fall um eine Pseudomorphose des Kristallhabitus [81].

5.1.2. Kristallformen im geschlossenen System

Im geschlossenen System zeigt das transportierte Silicium eine mit steigender Ordnungszahl des Chalkogens bevorzugte Neigung, {100}-Flächen als energetisch stabilste Begrenzungen auszubilden (Abb. 20a, b,c). Während in den Systemen Silicium - Schwefel und - Selen ein Mischhabitus aus {111}- und {100}-Flächen bevorzugt auftritt, dominiert die Würfelfläche im System Silicium - Tellur.

Einige besondere Wachstumsformen sind in den Abb. 21a, b dargestellt. Der erste Fall stellt einen sogenannten Hohlkristall mit Tetraederhabitus dar. Der zweite zeigt einen aus oktaedrischen Teilbereichen zusammengesetzten "Hopper"-Kristall (21b). Beide Kristalle wuchsen auf Quarzglas innerhalb eines nicht unbeträchtlichen Temperaturgradienten, jedoch nicht an der Stelle niedrigster Temperatur des Reaktionsraums.

5.1.2. Abscheidung von Silicium auf gleichartigem Substrat (⟨111⟩-Orientierung)

Aufwachsschichten im System Silicium - Chalkogen

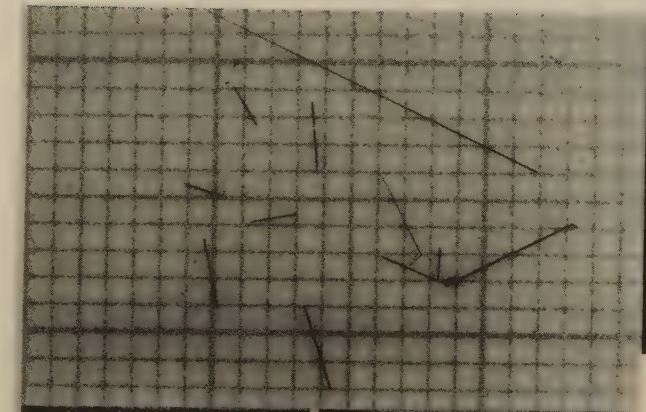
Im System Silicium - Chalkogen sind die Oberflächen sowohl von Aufwachsschichten wie auch von abgetragenen Siliciumscheiben der verschiedenen Transportsysteme in charakteristischer Weise gezeichnet (Abb. 22). Schwefel als Transportmittel verursacht in beiden Fällen ein ausgeprägtes Terrassenwachstum bei Temperaturen von 1150 - 1200°C (22a).

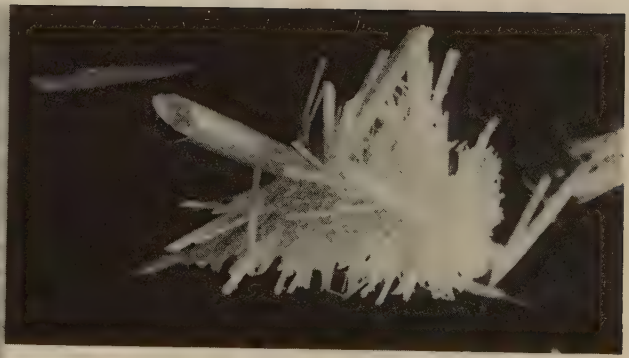
Bei sehr langsam ablaufender Transportreaktion (beispielsweise wuchsen bei 1150°C etwa 0,3 mm innerhalb von vier Wochen auf) bilden sich bei der Abscheidung aus der Gasphase regelmäßige, kegelförmig zusammenlaufende Wachstumsringe aus. Die Stufenhöhe beträgt hier nur wenige µm (23a). Durch die ⟨111⟩-Orientierung des Substrats wird den "Ringen" eine angedeutete Dreieckstruktur aufgezwungen. Bei unsymmetrischer Temperaturverteilung innerhalb des Scheibendurchmessers verlagert sich das Wachstumszentrum aus der Mitte zum Rand hin. Bei größerer Transportgeschwindigkeit entstehen mehrere derartige Zentren, deren Terrassenstufen ineinanderlaufen (23b, c). Gelegentlich bilden die Wachstumsmittelpunkte keinen Gipfel, sondern ein glattes Plateau aus.

Bei zu hohem Gesamtdruck ($p > 10$ atm) verliert die Aufwachsung den Charakter einer Epitaxialschicht. Eine entsprechend starke Übersättigung der Gasphase verursacht besonders an weniger blockierten Stellen der Siliciumoberfläche Auswachsungen streng orientierter Einzelkristalle (Abb. 24a, b). Dies ist besonders an vorgegebenen Wachstumszentren der Fall (24a). Den Kristallen selbst liegt auf Grund der ⟨111⟩-Orientierung des Substrats die Oktaederform zu Grunde. Die Deckfläche ist jedoch meistens zu einer Spitze ausgewachsen. In der Abb. 24c sind verschiedene Wachstumsstadien dieser Kristalle zeichnerisch nachvollzogen.

Für Selen als Transportmittel sind bei 1100°C bei den Aufwachsschichten "Häubchen" und bei den abgetragenen Siliciumscheiben Inselstrukturen typisch (22c, d). Bei höheren Tem-

peraturen verschwinden diese Muster weitgehend. An ihre Stelle tritt eine mehr oder weniger strukturlose Oberfläche. Im System Silicium - Tellur fällt bei 1100°C die harte, streng auf die ⟨111⟩-Orientierung hinweisende Zeichnung sowohl bei Aufwachsschichten als auch bei abgetragenen Scheiben auf (22 c). Da in diesem Fall die {100}-Grenzflächen zu den energieärmsten geworden sind (bei den Systemen Silicium - Halogen und - Schwefel sind es stets die {111}-Flächen), werden solche Muster durch die herabgesetzte Flächenkeimbildungshemmung auf {111} verständlich.





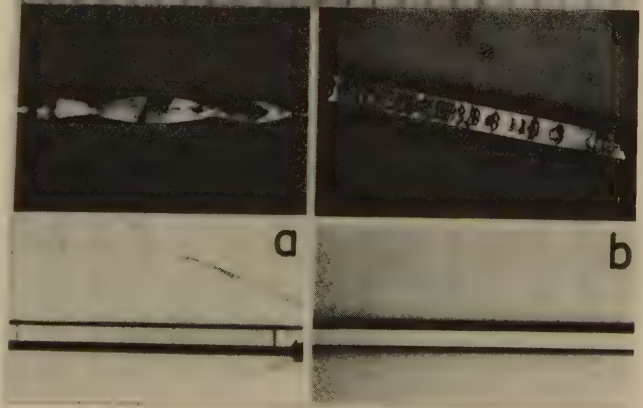


Abb. 17 (links oben): Silicium-Whiskerkristalle aus dem Transport von Silicium mit H_2S im strömenden System (Hintergrund: Millimeterpapier)

Abb. 18 (links unten): Wachstumsformen von Silicium-Whiskerkristallen (80 x)
a,b) mit {111}-Begrenzungsflächen
c,d) mit Zwillingsstrukturen

Abb. 19 (rechts oben): SiS_2-Hohlkristalle (2 x)

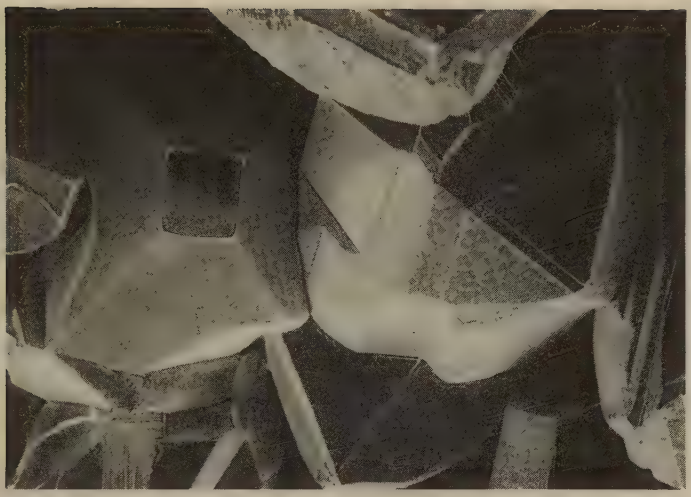
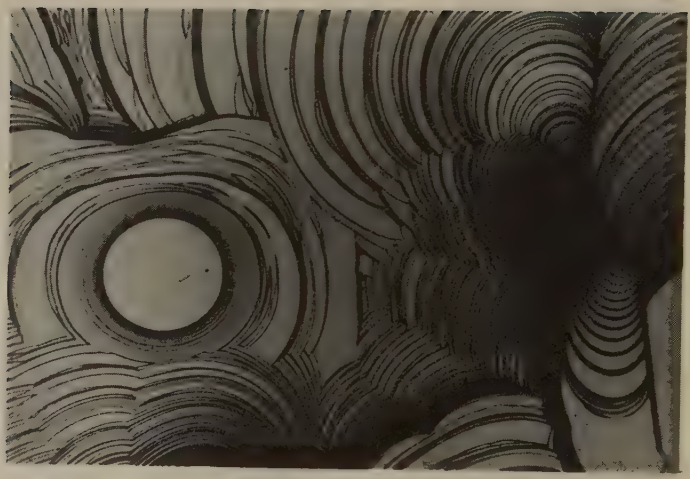


Abb. 20: Wachstumsformen von polykristallin abgeschiedenem Silicium im geschlossenen System (Rasterelektronenmikroskopaufnahmen)
a) S. 77 oben: mit Schwefel transportiert (p = 2 atm, 50 x)
b) S. 77 unten: mit Selen transportiert (p = 1 atm, 50 x)
c) S. 78 oben: mit Tellur transportiert (p = 0,3 atm, 10 x)

Abb. 21: Besondere Wachstumsformen im System Silicium-Schwefel
a) S. 78 mitte: tetraedrischer Habitus mit Wachstumsstufen (15x)
b) S. 78 unten: "Hopper-Kristall", aufgebaut aus oktaedrischen Teilkristallen (6 x)

abgetragen
aufgewachsen
a
b
c



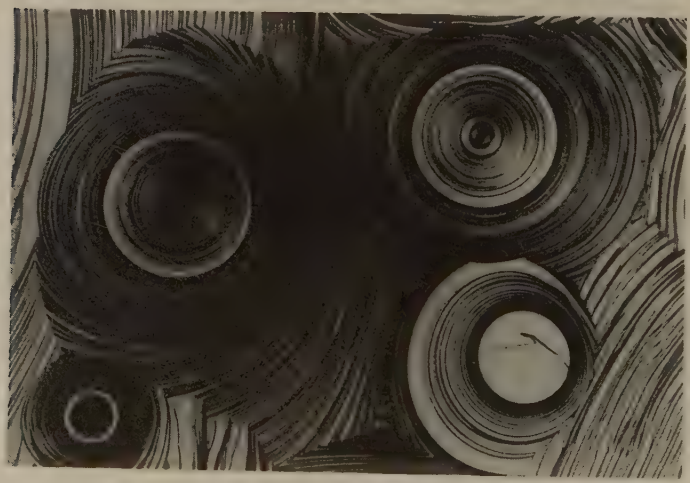


Abb. 22 (S. 79 oben): Oberflächen von Aufwachsschichten und abgetragenen Siliciumscheiben (16 x)
a) System Silicium - Schwefel (T = 1200°C, p = 10 atm)
b) System Silicium - Selen (T = 1100°C, p = 4 atm)
c) System Silicium - Tellur (T = 1100°C, p = 4 atm)

Abb. 23: Epitaxialschichten im System Silicium - Schwefel (45 x)
a) S. 79 unten: regelmäßiges Terrassenwachstum
b, c) S. 80: unregelmäßiges Terrassenwachstum bei größerer Transportgeschwindigkeit

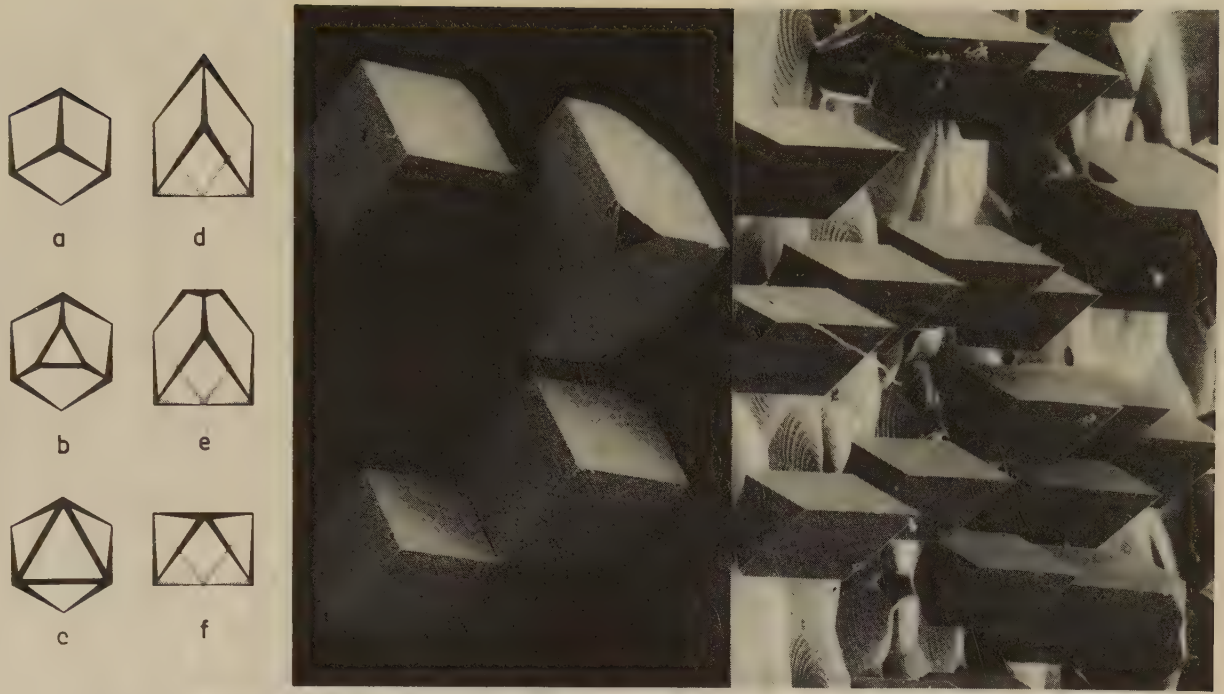


Abb. 24: Orientiert aufgewachsene Kristalle auf ⟨111⟩-Substrat im System Silicium-Schwefel mit {111}-Begrenzungsflächen (a, b: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen)
a) oben: Seitenansicht (25 x), b) mitte: Draufsicht (40 x)
c) unten: schematische Darstellung verschiedener Wachstumsstadien von oktaedrischen Kristallen beim Auswachsen der Deckfläche zur Spitze (a-c: Draufsicht, d-f: Seitenansicht)

6. Physikalische Eigenschaften von Chalkogenen in Silicium

6.1. Löslichkeit im Einkristall

Die in der Literatur vorliegenden Angaben über den Chalkogengehalt im Siliciumeinkristall und seine Temperaturabhängigkeit beziehen sich durchwegs auf Messungen der elektrischen Ladungsträgerkonzentration. Bei allen dotierten Proben dieser Art wurde das Chalkogen durch Diffusion ins Siliciumgitter eingebracht (Abb. 25, Tab. 13). Dabei ging man von der Annahme aus, daß sämtliche eingebauten Chalkogenatome in elektrisch aktiver Form - als einfacher Donator - vorliegen würden. Gewöhnlich ist eine Tendenz zu geringeren Werten

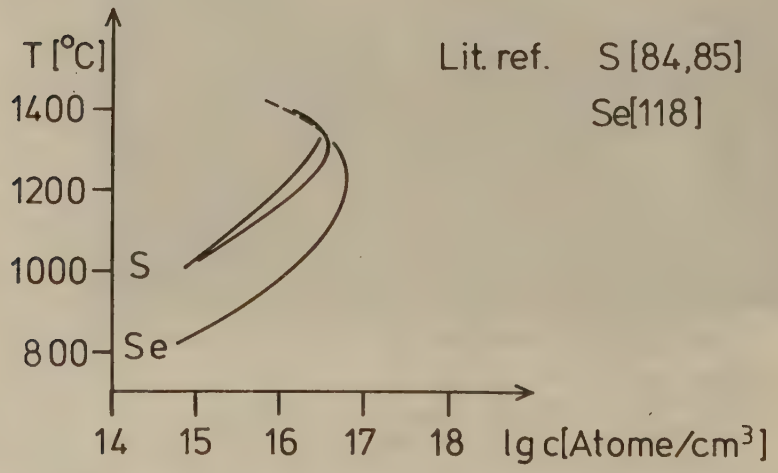


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Schwefel und Selen in Silicium, bestimmt aus der elektrischen Ladungsträgerkonzentration

Tab. 13: Löslichkeit von Chalkogenen in diffundiertem, einkristallinem Silicium aus der Literatur [Atome/cm^3]

T °C	S	Se	Te	Bestimmungsmethode	Lit.
1100			$3{,}5 \cdot 10^{16}$	Hallmessungen bei 400°C	76
1200 1300	$\sim 1 \cdot 10^{15}$ $3 \cdot 10^{16}$			elektrische Messungen (Hall-Effekt) und Tracermethoden	84
1050 -1250	$1{,}5 \cdot 10^{15}$ $-1{,}0 \cdot 10^{16}$			elektrische Messungen	85
1200	$\sim 1 \cdot 10^{16}$			Hall-Effekt	90
1100		$6 \cdot 10^{16}$		Hall-Effekt	117
1200 1250		$\sim 7 \cdot 10^{16}$		Hallmessungen	118
1250		$\sim 1 \cdot 10^{17}$		Konzentration der Verunreinigungen abgeschätzt aus Hallmessungen an n-leitenden Proben	121
1200			mind. $1 \cdot 10^{16}$	Konzentration der elektrischen Ladungsträger in der Oberflächenschicht bestimmt aus elektrischen Messungen	
1200		$< 1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{14}$ ionisierbare Zentren	keine elektrische Aktivität in 100 Ωcm Material feststellbar (p-oder n-leitend)	123
1300		$\sim 3 \cdot 10^{16}$		Hall-Effekt- und Infrarot-Messungen	126

der maximalen Löslichkeit hin zu erwarten, wenn man die homologe Gruppierung der Elemente der 6. Hauptgruppe mit zunehmender Ordnungszahl (wachsender effektiver Atomradius) betrachtet. Die auf elektrischen Messungen basierende Löslichkeit weist jedoch ein anderes Verhalten auf. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb mit verschiedenen analytischen Methoden der Gesamtgehalt an eingebautem Chalkogen in epitaxial abgeschiedenem Silicium bestimmt und mit der

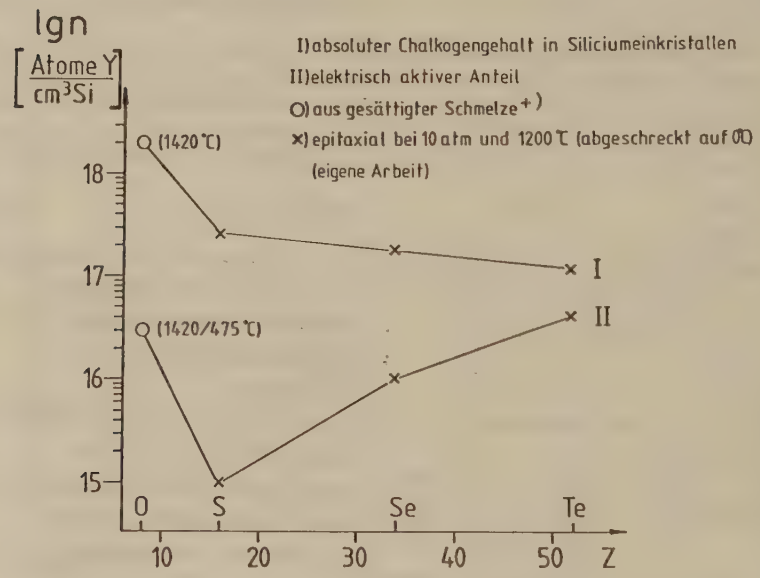


Abb. 26: Vergleich des analytisch bestimmten Chalkogengehalts (I) mit dem elektrisch aktiven Anteil bei Raumtemperatur (II), aufgetragen gegen die Ordnungszahl Z im Periodensystem

+) W. Kaiser et al., 1958 [137]

Tab. 14: Analysenergebnisse des Chalkogengehalts in einkristallinem Silicium [ppma, Atome/cm^3]

Kennzeichnung des analysierten Materials	S	Se	Te	Analysenmethode
Epitaxial abgeschiedenes Silicium bei 1200°C	$\frac{5}{2{,}5\cdot10^{17}}$	$\frac{3{,}5}{1{,}75\cdot10^{17}}$	$\frac{2{,}2^{+}}{1{,}1\cdot10^{17}}$	Massenspektrometer ($^{+}$) zu analysierendes Material wurde als Elektrode eingesetzt)
		$\frac{2{,}8}{1{,}4\cdot10^{17}}$	$\frac{2{,}2}{1{,}1\cdot10^{17}}$	Emissionsspektralanalyse mit Induction-coupled plasma (ICP)
Diffundiertes Silicium bei 1200°C		$\frac{0{,}4}{<2\cdot10^{16}}$		

elektrisch aktiven Chalkogenkonzentration dieser Kristallscheiben verglichen (Abb. 26, Tab. 14). Dabei ist zu bemerken, daß der durch Bor elektrisch kompensierte Anteil an Chalkogen vernachlässigbar ist (ca. $3\cdot10^{14}$ Atome Bor/cm^3 gegenüber ca. 10^{17} Atomen Chalkogen/cm^3). Hier zeigt sich sehr deutlich eine abnehmende Chalkogenkonzentration mit wachsender Ordnungszahl des Chalkogens (26 I). Gleichzeitig nimmt die elektrische Aktivität der Chalkogene in dieser Reihenfolge sehr deutlich zu (26 II). Weiterhin ist aus Abb. 26 zu ersehen, daß, wie beim Sauerstoff bekannt, nicht der gesamte im Silicium eingebaute Chalkogengehalt elek-

trisch aktiv ist. Die Erklärung eines solchen Verhaltens wird in der abschließenden Diskussion sämtlicher Meßergebnisse versucht.

Es fällt weiterhin auf, daß die Konzentration elektrisch aktiver Störstellen bei diffundiertem Schwefel - trotz wesentlich geringerer Werte des Gesamtdrucks im Vergleich zum Epitaxialwachstum deutlich höher liegt (vgl. Tab. 13). Leider liegen hier keine analytischen Messungen des Chalkogengesamtgehalts vor. Die entsprechenden Konzentrationen elektrisch aktiver Ladungsträger bei Selen und Tellur sind bei den bisher untersuchten Proben niedriger. Dies ist im ersten Fall wahrscheinlich, im zweiten Fall mit Sicherheit auf un-

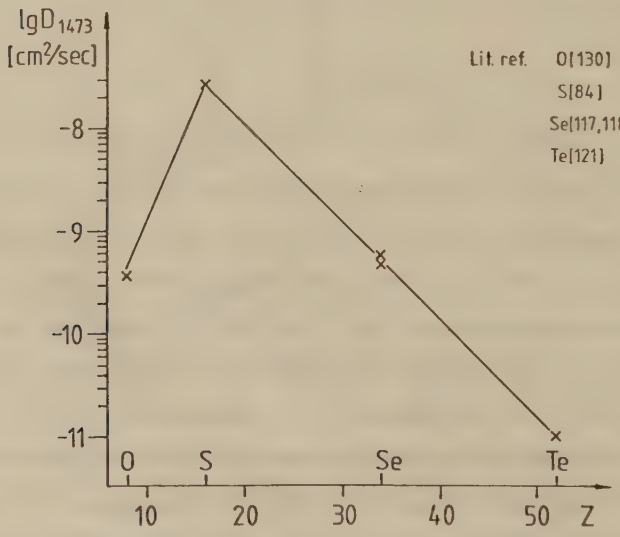


Abb. 27: Diffusionkoeffizienten von Chalkogenen in Silicium bei 1200°C, aufgetragen gegen die Ordnungszahl Z im Periodensystem

Tab. 15: Diffusionskoeffizienten von Chalkogenen im Silicium [cm^2/sec] aus der Literatur

T [°C]	S	Se	Te	Bestimmungsmethode	Lit.
1100 - 1300 1200	0,92 exp (-2,2/kT) $2,7 \cdot 10^{-8}$			Messung der Tiefe des p-n-Übergangs, der durch Eindiffusion von Schwefel in p-leitendes Silicium verursacht wird	84
1200		$< 10^{-8}$		aus elektrischen Messungen	124
1000 - 1250 1200		0,11 exp(-2,42/kT) $5,5 \cdot 10^{-10}$		Sheet Halleffektmessungen und Widerstandsmessungen	117
1200		$4,5 \cdot 10^{-10}$		Widerstandsmessungen	118
1050 - 1250 1200		0,95 exp (-2,6/kT) $1,2 \cdot 10^{-9}$	$\sim 10^{-11}$	- Abschätzung von D (Te) - Widerstandsmessungen bis zum p-n-Übergang : D (Se)	121

genügende Diffusionszeiten zurückzuführen. In diesem Zusammenhang erscheint es nützlich, sich ein Bild von der Größe der Diffusionskoeffizienten von Chalkogenen in Silicium zu machen (Abb. 27, Tab. 15).

6.2. Elektrisches Verhalten[+)]

6.2.1. Messung des spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur

Der spezifische Widerstand wurde mit der sog. Vierspitzenmethode gemessen.

Chalkogendotierte Siliciumkristalle besitzen im allgemeinen n-leitenden Charakter. Der Wert des spezifischen Widerstands hängt in erster Linie von der Art und Konzentration des Dotierstoffs im Ausgangsmaterial ab. (In der vorliegenden Arbeit wurde bordotiertes Silicium eingesetzt.) Mit zunehmendem Borgehalt steigt der spezifische Widerstand entsprechend einer stärkeren elektrischen Kompensation der Chalkogenatome an (vgl. Tab. 16). Sowohl diffundierte Kristalle als auch Aufwachsschichten zeigen dieses Verhalten.

Die Konzentration an Chalkogen ist bei epitaxial abgeschiedenem Silicium besonders stark vom Gesamtdruck im Transportsystem abhängig. Dies ist sehr deutlich an selen- und tellurdotierten Kristallen zu sehen. Beispielsweise erhält man im System Silicium - Selen Aufwachsschichten mit einem spezifischen Widerstand von 0,3 Ωcm ($\hat{=}2\cdot10^{16}$ Atome Selen/cm^3;

[+)] Messungen im Consortium f. elektrochem Ind., München

experimentelle Bedingungen: T = 1200°C, p = 10 atm, $3 \cdot 10^{14}$ Atome Bor/cm^3). Dieser wächst bei Verringerung des Gesamtdrucks im Transportsystem auf 3 atm und sonst gleichen Bedingungen auf 1,3 Ωcm ($\hat{=}$ $4 \cdot 10^{15}$ Atome Selen/cm^3) an. Die Abkühlungsgeschwindigkeit von der Dotierungstemperatur auf Zimmertemperatur bzw. 0°C wirkt sich zusätzlich auf das elektrische Verhalten aus. Dies wurde besonders bei Aufwachsschichten untersucht. Der spezifische Widerstand von selen- und tellurdotierten Epitaxialschichten bleibt mehr oder weniger unbeeinflußt von der Abkühlungsgeschwindigkeit. Eine Besonderheit stellen schwefeldotierte Kristalle dar. Nur in Eiswasser abgeschreckte Aufwachsschichten zeigen n-leitendes Verhalten. Unterhalb einer kritischen Abkühlungsgeschwindigkeit tritt der Schwefel als Donator nicht mehr in Erscheinung. Die elektrischen Eigenschaften langsam abgekühlter Aufwachsschichten (z. B. mit dem Ofen) sind mehr oder weniger identisch mit denen des Ausgangsmaterials (p-leitend). Dies wird durch eine Hall-Effekt-Messung an einer solchen schwefeldotierten Probe bestätigt [131]. Schon beim Abkühlen der Ampulle von 1200°C auf Raumtemperatur außerhalb des Ofens (an der Luft) werden die Kristalle hochohmig, wobei der Leitungstyp oft nicht mehr eindeutig zu bestimmen ist.

6.2.2. Elektrische Bestimmung der Störstellenniveaus

Neben der exakten Bestimmung des Typs der freien unkompensierten Ladungsträger und ihrer Konzentration wird die sog. Hall-Effekt-Messung auch zur Bestimmung des Termniveaus der

auslösenden Gitterstörstelle in der verbotenen Zone zwischen Leitungs- und Valenzband herangezogen. In der Abb. 28 ist für den Fall einer tellurdotierten Epitaxialschicht die

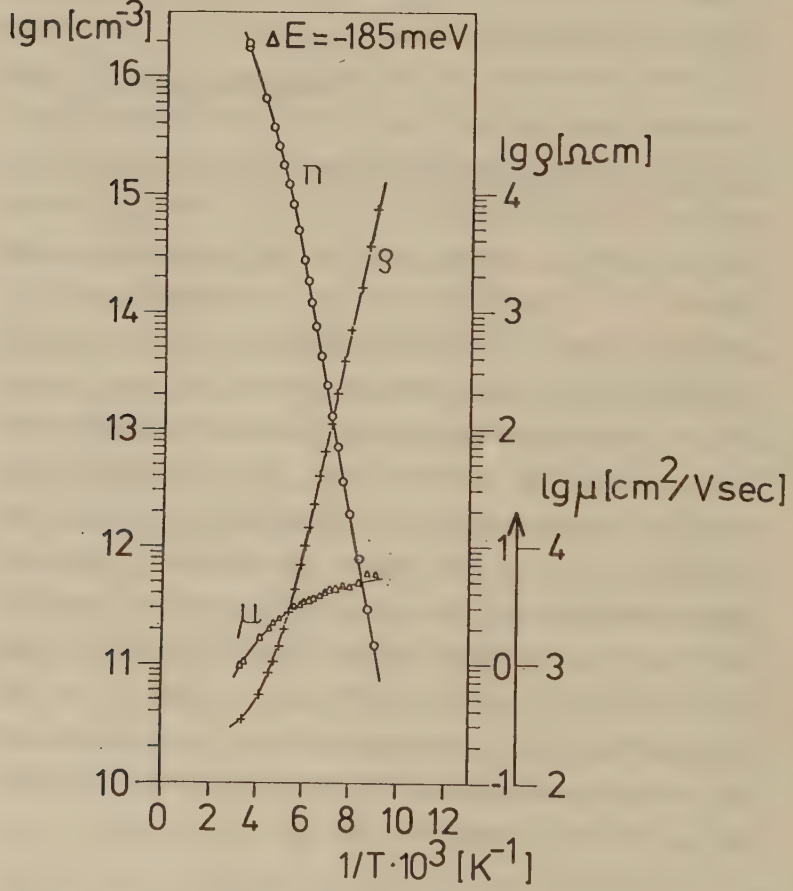


Abb. 28: Tieftemperatur-Hall-Effekt-Messung einer tellurdotierten Epitaxialschicht ab 77K (experimentelle Bedingungen: T = 1100°C, p = 10atm, Ausgangsmaterial: p/9·10^{14} Atome Bor/cm^3)

Tab. 16: Elektrische Eigenschaften von chalkogendotierten Siliciumeinkristallen aus der vorliegenden Arbeit: a) epitaxial abgeschieden, b) diffundiert

a

Dotierelement	Transporttemperatur [°C] ± 0,25%	Gesamtdruck [atm] ± 20%	Ausgangsmaterial: Spez. Widerstand [Ωcm] ± 10%	Ausgangsmaterial: Ladungstyp	Dotierte Probe: Spez. Widerstand [Ωcm]	Dotierte Probe: Ladungstyp	Hallbeweglichkeit bei RT [$cm^2/V \cdot sec$]	Aktivierungsenergie aus Hall-Effekt [meV]	Abkühlungsgeschwindigkeit
S	1200	10	50	p	4-6,2	n	1200	-173	+
	1200	10	15	p	14-800	n			++
	1200	10	50	p	30-60	p		51	+++
Se	1200	10	50	p	0,4-0,6	n	1200	-155, -220	+
	1200	3	50	p	1,3	n			+
	1200	3	800-2000	p	1,1-1-4	n			+
	1200	5	15	p	0,3-0,36	n	980	-51	+++
	1200	5	15	p	0,4	n	1020	-89	++
Te	1200	10	50	p	0,18	n	980	-35, -82	+
	1200	4	30-40	p	0,19	n	1000	-164	++
	1100	10	15	p	0,3-0,5	n	1000	-185	+++

+) abgeschreckt auf 0°C, ++) außerhalb des Ofens auf Raumtemperatur abgekühlt, +++) langsam abgekühlt

b

Dotier-element	Diffusions-temperatur [°C] ± 0,25%	Gesamt-druck [atm] ± 20%	Ausgangsmaterial		Diffundierte Probe		Hall-beweglich-keit bei RT [cm^2/V.sec]	Aktivie-rungsener-gie aus Hall-Effekt [meV]	Abküh-lungsge-schwin-digkeit
			Spez. Wider-stand [Ωcm] ± 10%	Ladungs typ	Spez. Wider-stand [Ωcm]	Ladungs typ			
S	1200	2-3	200	p	2-3	n	1000	-163	+
	1200	2-3	200	p	3	n			+++
	1200	2-3	50	p	6-10	n			+++
	1200	2-3	15	p	6,6-8,5	n			+
Se	1200	1-2	50	p	1,6-3,3	n	1400	-225, -233	+
Te	1200	≤ 1	50	p	2,7-4,8	n	1000	-99	+++

Tab. 17: Aktivierungsenergien [meV] für Chalkogene in Silicium relativ zum Grundzustand (aus [125])

	S^o	S^+	Se^o	Se^+	Te^o	Te^+
$1sT_2$	286	428	272	426	160	234
$2p_o$	302	567	295	543	187	364
$2p_\pm$		586	300	560	192	385
c.b.	320	612	307	586	199	411

Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration n - ermittelt aus dem spezifischen Widerstand ϱ und der Trägerbeweglichkeit μ_H über die Wechselwirkung im Magnetfeld - aufgetragen. Aus dem Neigungswinkel des geradlinigen Kurventeils von n läßt sich dann die entsprechende Aktivierungsenergie (das Termniveau) berechnen. Die aus den Hall-Effekt-Messungen ermittelten Aktivierungsenergien der Chalkogene in epitaxial abgeschiedenem Silicium sind zusammen mit weiteren elektrischen Daten in der Tab. 16 aufgeführt. Diese Ergebnisse von schwefel- und selendotierten Kristallen - diffundierte und epitaxial abgeschiedene - weichen von den aus optischen Messungen (Infrarot, DLTS [133] und kapazitativen Meßmethoden) Termniveaus ab [108, 113,125, 126, 131]. So zeigt beispielsweise eine schwefeldotierte Aufwachsschicht ein aus der Hall-Effekt-Messung ermitteltes Energieniveau von -173 meV, während eine DLTS-Messung (Deep-Level Transient Spectroscopy) an derselben Probe für S^o und S^+ Werte für die Energieniveaus von -320 und -590 meV liefert [131]. Diese stehen in guter Übereinstimmung zu Termniveaus des Schwefels in der Literatur [89, 107, 108,113] (vgl. dazu auch Tab. 17).

Die Ergebnisse der Hall-Effekt-Messungen sind noch stärker abhängig von den Abkühlungsbedingungen als die Messung des spezifischen Widerstands bei Raumtemperatur (vgl. Tab. 16). Die Auswertung von Hall-Effekt-Messungen wird bei diesen komplexeren Störstellen problematisch [105. 107. 114, 118, 126]. Im Fall der hier untersuchten Doppeldonatoren erhielt man, je nach Abkühlungsbedingungen, oft schlecht auswert-

bare Kurven. Messungen von Infrarot- und Elektronenspinresonanzspektren führten zu wesentlich präziseren Ergebnissen (vgl. 6.3. und 6.4.).

6.3. Messung von Infrarotspektren[+)]

Hier liegen in der Literatur bereits eine Reihe von Arbeiten vor [90-95, 114, 126]. Für diese Messungen stand bisher nur über Eindiffusion hergestelltes, schwefel- und selendotiertes Material zur Verfügung. Mit Hilfe der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten epitaxialen Abscheidung von Silicium gelang es nun erstmals, Silicium in hoher Konzentration und geeigneten geometrischen Abmessungen zu dotieren. Für die Infrarot-Messungen wurden n-leitende, aus der Gasphase gewachsene Kristalle zur Verfügung gestellt. Das Ausgangsmaterial war üblicherweise mit $3 \cdot 10^{14}$ Atomen Bor dotiert. Für die Dotierung mit Tellur wurde neben diesem Silicium ein noch höher dotiertes Material eingesetzt ($8 \cdot 10^{16}$ Atome Bor/cm^3).

Die Energie des eingestrahlten infraroten Lichts im Bereich von 0,1 - 0,4 eV löst bei den Chalkogen-Donatoren elektronische Übergänge aus. In der Abb. 29 sind die Spektren von selen- und tellurdotiertem Silicium dargestellt. In den Tellurspektren entsprechen Absorptionsbanden bei niedrigen

---

[+)] Messungen am Fraunhofer-Institut f. Angewandte Festkörperforschung (IAF), Freiburg, Max-Planck-Institut f. Festkörperforschung (MPI), Stuttgart, und bei Fa. Wacker-Chemie, Burghausen

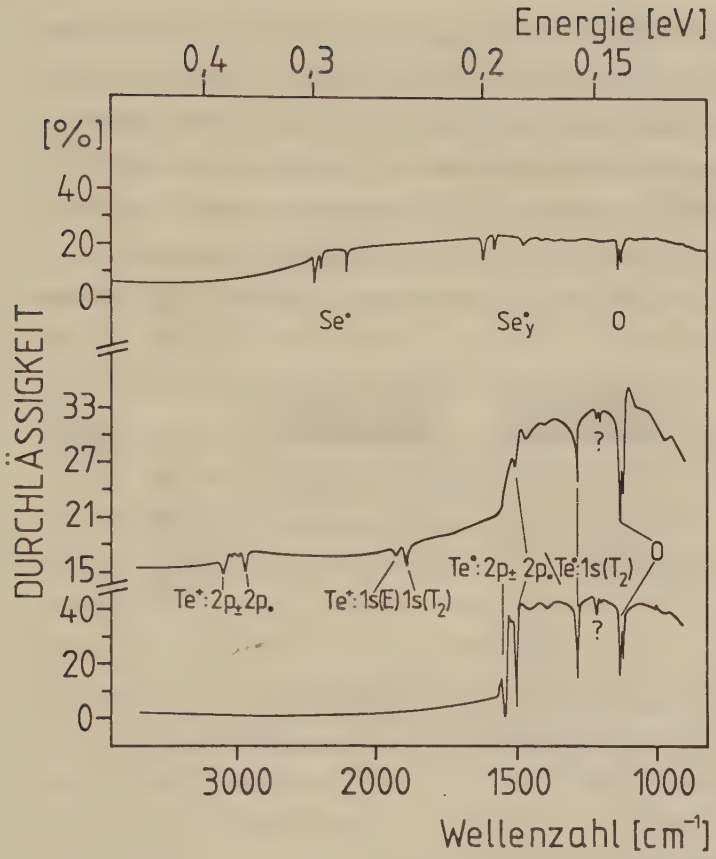


Abb. 29: Infrarotspektren chalkogendotierter Epitaxialschichten

a) Selen: Herstellungsbedingungen: T = 1200°C, p = 10 atm, ϱ = 0,5 Ωcm ($\hat{=}$ $2 \cdot 10^{16}$ Atome Se/cm^3), Probendicke: 0,16 mm

b) Tellur: Herstellungsbedingungen: T = 1200°C, p = 3 atm, ϱ = 1,7 Ωcm ($\hat{=}$ $3 \cdot 10^{15}$ Atome Te/cm^3), Probendicke: 0,5 mm

c) Tellur: Herstellungsbedingungen: T = 1200°C, p = 4 atm, ϱ = 0,19 Ωcm ($\hat{=}$ $4 \cdot 10^{16}$ Atome Te/cm^3), Probendicke: 2 mm

Energien (0,16 eV) Übergängen aus den tiefliegenden 1s-Zuständen. Absorptionen bei höheren Wellenzahlen (0,19 eV) werden Übergängen vom Grundzustand (1s) in die flachen wasserstoffähnlichen Niveaus $2p_o$ und $2p_\pm$ zugeordnet. In der Abb. 30 sind vergleichsweise die Termschemata eines Donators und von Wasserstoff in Silicium dargestellt.
Wenn die Bordotierung des Ausgangsmaterials in der Größen-

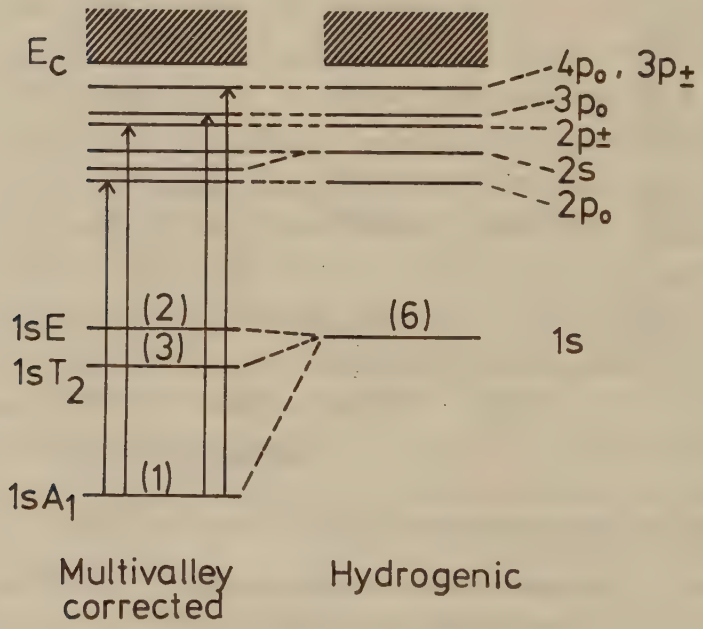


Abb. 30: Energieschema eines Donators in Silicum unter Einbeziehung der Natur des "Multivalley" des Leitungsbands im Vergleich mit dem Energieschema von Wasserstoff in Silicium (aus [125])

ordnung der elektrisch aktiven Tellurkonzentration liegt, steigt der spezifische Widerstand an. Es kommt zu einer stärkeren Kompensation der negativen Ladungsträger durch Defektelektronen. Als Folge davon wird neben neutralem Te^{o} auch der ionisierte Zustand Te^{+} in merklicher Konzentration stabilisiert (29b). Die Ionisierungsenergie des neutralen Telluratoms Te^{o} wurde zu 0,199 und die des ionisierten Te^{+} zu 0,411 eV bestimmt. In beiden Spektren tritt eine Doppelbande bei 0,15 eV auf, die bisher nicht zugeordnet werden kann. Gleichzeitig sind die typischen Banden von Bor im Bereich von 250 - 350 cm^{-1} nicht mehr vorhanden. Auffallend ist weiterhin eine aufgespaltene Sauerstoffbande bei 1203 und 1136 cm^{-1} (0,14 eV). Die zusätzlich Verunreinigung mit Sauerstoff wird durch Reaktion der Siliciumchalkogenidatmosphäre mit der Quarzampulle hervorgerufen. Das Selenabsorptionspektrum zeigt bei 0,2 und 0,3 eV zwei typische Bandenmuster, die auch in den Spektren diffundierter Kristalle auftreten [126]. Die dort mit Se^{o} bezeichneten Banden werden Übergängen des im Siliciumgitter isoliert eingebauten Selenatoms zugeordnet. Zusätzlich treten jedoch auch Niveaus auf, die von Komplexen oder Assoziate des Selens mit anderen Elementen oder untereinander (Se_2) verursacht werden. Diese sind mit Se^{o}_{x} und Se^{o}_{y} bezeichnet [126]. Es scheint eine Eigenheit des aus der Gasphase abgeschiedenen Siliciums zu sein, daß neben Se^{o} nur sogenannte Se^{o}_{y}-Niveaus auftreten [132], die einem Selenpaar (Se_2) zugeordnet werden [126]. Die Sauerstoffdoppelbande stimmt mit der in den Tellurspektren überein.

6.4. Elektronenspinresonanzuntersuchungen[+)]

Ein ESR-Spektrum liefert über die Lage der Zentrallinie sowie die Anzahl und Intensitäten der Aufspaltungslinien wichtige Aussagen zur räumlichen Anordnung und elektronischen Struktur eines Radikals. Die Kopplungskonstante a steht in Zusammenhang mit den Spindichten des ungepaarten Elektrons an den entsprechenden Atomkernen nach:

$$a = \frac{8\pi}{3} \cdot g_K \cdot u_K \, h^2 |\Psi(o)|^2 \qquad (13)$$

wo g_K der g-Faktor des Atomkerns und u_K das Kernmagneton bedeuten. Für die Untersuchungen wurde ein n-leitendes, epitaxial abgeschiedenes Silicium mit einem spezifischen Widerstand von 1,7 Ωcm eingesetzt (Herstellungsbedingungen: siehe 6.3.)

In Festkörpern werden Radikale meist durch Bestrahlen mit energiereichen elektromagnetischen Wellen erzeugt. Im Silicium wird der Radikalcharakter dadurch stabilisiert, daß der Doppeldonator durch das große Borangebot zu einem merklichen Teil ionisiert ist (Y^+: $ns^2\ np^3$). Dieses Verhalten ist am besten mit einem substitutionellen Einbau des Chalkogens in das Silciumgitter mit tetraedrischer Umgebung (sp^3) zu deuten. Bei einem einfach geladenen Chalkogen verbleibt demnach noch ein ungepaartes Elektron mit überwiegendem s-Charakter (siehe IR-Spektrum). Dieses Elektron tritt nun bei tiefen Temperaturen (20K) im Grundzu-

---

[+)] Messungen am IAF, Freiburg

stand (ns) mit dem Magnetfeld und der eingestrahlten Wellenlänge (9,7 GHz) in Resonanz.

Während ein ESR-Spektrum organischer Radikale mit seinem gesamten Aufspaltungsmuster von einem einzigen Radikalion verursacht wird, stellt das vorliegende Spektrum eine Überlagerung von Teilspektren der verschiedenen Chalkogenisotope dar. Eine Kopplung des ungepaarten Elektrons am Chalkogen ohne Kernspin mit den ungepaarten Elektronen anderer Chalkogenisotope ist nicht möglich. Die durchschnittliche Entfernung bei homogener Verteilung ist für eine Wechselwirkung zu groß (1 Chalkogenatom auf etwa $5 \cdot 10^5$ Siliciumatome).

In der Abb. 31 ist das ESR-Spektrum von tellurdotiertem Silicium dargestellt. Die Zentrallinie ist dem ungepaarten Elektron an kernspinfreien Tellurisotopen zuzuordnen. Isotopen mit Kernspin (hier I = 1/2) geben Anlaß zu Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und dem magnetischen Moment des Kerns. Diese führt für jedes Isotop zu einem Dublett. Durch das kleinere Kernmoment von ^{123}Te ($g_K \cdot u_K$) gegenüber ^{125}Te ist die Kopplungskonstante zwischen dem ungepaarten Elektron und dem Kernspin von ^{123}Te kleiner (31a). Die Intensität der verschiedenen Linien ist proportional der natürlichen Häufigkeit der einzelnen Isotope. Da die Kopplungskonstante gegenüber $\frac{g \beta H}{h}$ nicht vernachlässigbar ist (anders bei organischen Radikalen), sind die Aufspaltungsmuster unsymmetrisch zur Zentrallinie angeordnet.

In einem hochauflösenden ESR-Spektrum der Zentrallinie

wird noch die Hyperfeinwechselwirkung des Te^+ mit den umgebenden ^{29}Si-Kernen (I = 1/2) sichtbar (31b). Aus der Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernen der Chalkogene läßt sich nach Gl. (13) die Spindichte des ungepaarten Elektrons zu etwa 10% am Zentralion des Chalkogendonators Tellur bestimmen.

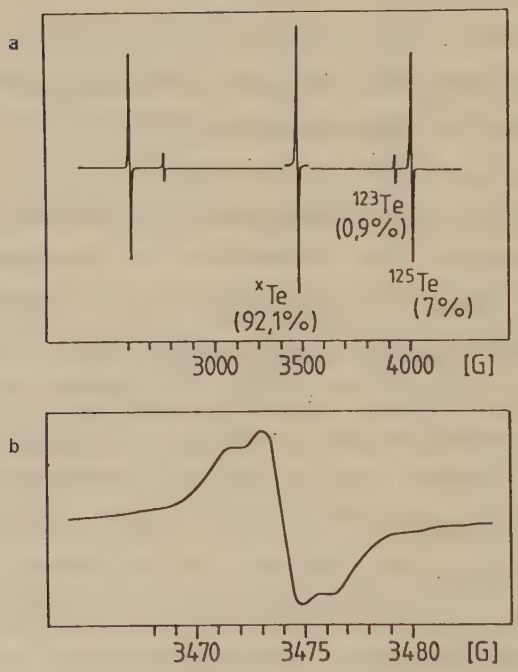


Abb. 31: ESR-Spektren von tellurdotiertem Silicium
a) Si:Te^+ (20K/9,74 GHz), Zentrallinie: 1/20
b) Si:Te^+ (H∥ [100], 20K/9,74 GHz)

6.5. Diskussion der Meßdaten

Schon bei der Gegenüberstellung der totalen und der scheinbaren Löslichkeit der Chalkogene im Siliciumgitter wird deutlich, daß die Elemente der 6. Hauptgruppe ein wesentlich komplexeres Verhalten zeigen als es beispielsweise die nächsten Nachbarn der 4. Hauptgruppe aufweisen. Soweit die Chalkogenatome Donatorcharakter zeigen, müßten sie schon von der physikalisch-chemischen Betrachtungsweise her einen substitutionellen Platz im Gitter einnehmen (Y^{2+}_{Si}). Sowohl dies als auch der Charakter eines Doppeldonators konnte besonders klar an den im Verlauf der vorliegenden Arbeit präparierten tellurdotierten Kristallen mittels ESR- und IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Da auch die angeregten Zustände eines solchen Pseudo-Helium-Gitteratoms sich exakt und lückenlos ermitteln ließen, haben wir es in diesem Fall mit der am besten charakterisierten tiefen Störstelle in einem solchen Gitterverband zu tun [125]. Zunehmende Komplexbildung bei den Elementen Schwefel und Selen läßt sich durch IR-Spektroskopie [126], Auswertung der Fotoleitfähigkeit bzw. -ionisation [118] u.a.m. deutlich machen. Zentren solcher Art treten entweder als Assoziate Y_n oder als Moleküle von der Art Y-M (M = Übergangsmetall, ggf. auch V_{Si}) auf. Sofern Chalkogen in elektrisch inaktiver Form vorliegt, ist sein häufigster Zustand sicherlich der eines Y^{2-}_i-"Ions". Dies zeigte beispielsweise die Auswertung der IR-Spektren von Silicium mit hohem Sauerstoffgehalt [134]. Demnach sind die Grenzfälle Y^{2+}_{Si} und Y^{2-}_i die dominanten Erscheinungsformen der Chalkogene im Sili-

ciumgitter und können schematisch wie folgt dargestellt werden:

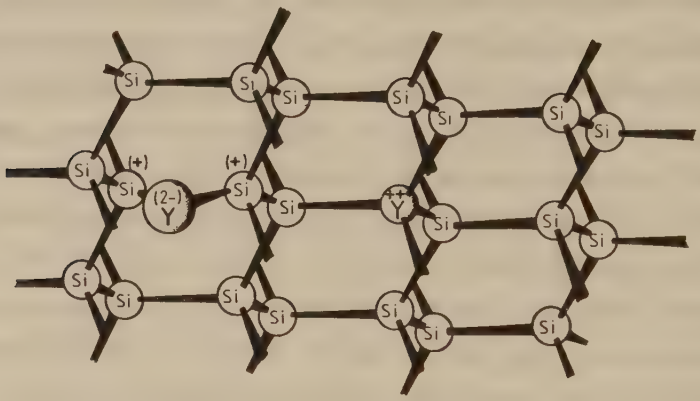


Abb. 32: Extremformen des Einbaus von Chalogen Y in das Siliciumgitter

a) Y^{2+}_{Si}: substitutionell mit tetraedrischer Umgebung (sp^3) führt zu Donatorcharakter

b) Y^{2-}_{i}: interstitiell mit vollbesetzter Valenzelektronenschale führt zu elektrischer Inaktivität

Über Eindiffusion eingebaute Chalkogenatome scheinen relativ stabile Komplexe mit Gitterleerstellen zu bilden, die den substitutionellen Einbau begünstigen. Besondere Evidenz dafür ist bei Sauerstoff gegeben [135]. Jedoch auch hier (beim thermischen Donator und seinen verschiedenen Varianten) liegt bis heute noch kein eindeutiges Bindungsmodell vor.

Eine Präferenz des jeweiligen Bindungszustands im Sinne des Verhältnisses elektrisch aktiv/inaktiv könnte auch über die Größenverhältnisse der effektiven Radien verstanden werden. Substitutioneller Einbau von Selen und Tellur bringt im Fall positiv geladener Ionen die Wirkungsradien in die Nähe desjenigen von Silicium (Tab. 18). Dies trägt über die Reduzierung von Gitterverspannungen zur Stabilität einer solchen Gitterposition bei.

Tab. 18: Tetraederradien von Silicium und Chalkogenen [136]

Element	Radius [pm]
Si	117
O	66
S	104
Se	114
Te	132

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Präparation hochreiner, chalkogendotierter Siliumkristalle auf eine solide und einheitliche Basis zu stellen. Mit der Wahl einer chemischen Transportreaktion über die Gasphase als Kristallisationsmedium war der Rahmen der hier notwendigen Untersuchungen und Maßnahmen vorgegeben.

Zur thermodynamischen Analyse der Gleichgewichtszustände im System Si - Y (Y = S, Se, Te) bei höheren Temperaturen war es zunächst notwendig, die aus der Literatur entnommenen Daten kritisch zu sichten und, wenn nötig, mittels entsprechender Schätzmethoden zu ergänzen oder zu ersetzen. Das Resultat derartiger Untersuchungen bestand letztlich in der Festlegung aufeinander abgestimmter Folgen der wichtigsten thermochemischen Werte. Die auf dieser Basis mit Hilfe eines Computerprogramms errechneten Partialdrücke der verschiedenen Reaktionsteilnehmer führten zu folgenden Aussagen:

a) In den Bereichen des Gesamtdrucks zwischen 1 und 10 atm verlaufen, speziell oberhalb der Kondensationstemperatur der SiY_2-Phase, alle Transportvorgänge für Silicium von heiß nach kalt

b) Der dominierende Transportmechanismus ist in den Systemen Silicium - Schwefel und - Selen

$$2\ SiY(g) \longrightarrow SiY_2(g) + Si(f),$$

wegen der geringeren thermischen Stabilität der Tellurchalkogenide dagegen

$$2\ SiY(g) \longrightarrow Y_2(g) + 2\ Si(f).$$

Zur optimalen Durchführung der Hochtemperaturreaktionen (meist bei 1200°C) mit dem Ziel der Züchtung höchstreiner Kristalle mit zylinderförmiger Begrenzung und guter Perfektion mußte eine neuartige apparative Technik entwickelt werden. Sie ermöglichte ein homogenes Schichtwachstum bei geringstem Abstand von Quelle und Substrat, minimalen Einsatz von Transportmittel (Chalkogen) und weitgehender Unterdrückung von Reaktionen mit der Oberfläche des Quarzglases (Totraum).

Mit Hilfe ein und derselben Vorrichtung war es nunmehr möglich, a) Silicium über eine reine Chalkogenatmosphäre in allen drei Fällen (S, Se, Te) als chalkogenhaltige Epitaxialschicht abzuscheiden sowie b) diffundierte Scheiben ohne unerwünschte, gleichzeitige Materialabtragung zu gewinnen. In den vorausgegangenen experimentellen Ansätzen gelang es übrigens erstmalig, phasenreines schwefeldotiertes Silicium in gut kristallisierter Form auf solchem Weg herzustellen. Eine weitere Beobachtung während dieser Arbeitsphase wies auf die graduelle Abstufung im Habitus der aus der Gasphase gewachsenen Kristalle hin. Während beim Kristallwachstum aus der schwefelhaltigen Atmosphäre noch weitgehend die {111}-Ebenen als die energieärmsten Grenzflächen vorherrschen, treten bei tellurdotiertem Material bereits klar die {100}-Grenzflächen in den Vordergrund.

Die hier beschriebene Herstellungsart für dicke Epitaxialschichten hat es aber auch möglich gemacht, einige physikalische Untersuchungsmethoden mit wesentlich besseren Aussagemöglichkeiten einzusetzen. Bereits die Betrachtung

der Diffusionskonstanten macht deutlich, daß bei Tellur ein bedeutender Anteil des eingebauten Chalkogens in substitutioneller Form vorliegt - ein Befund, der durch die relative Betrachtung der Löslichkeitswerte weiter genährt und durch ESR-Spektren gefestigt wird. Schließlich konnte anhand von IR-Spektren der Charakter eines Zweifach-Donators in bisher unübertroffener Klarheit sichergestellt werden. Die Einlagerung von Chalkogen auf einem Gitterplatz, "Y_{Si}", wird erst durch die Doppeldonatorfunktion $Y^{2+}_{Si} + 2e^-$ zu einem Pseudo-Siliciumatom.

Im Gegensatz dazu haben wir es beim Sauerstoff und Schwefel in überwiegendem Maße mit interstitiell eingebautem Chalkogen zu tun, wobei der relativ geringe Anteil an elektrisch aktiven Störstellen durch besondere präparative Nachbehandlung zustande kommt. Bei den Elementen der 6. Hauptgruppe liegen die interstitiell eingebauten Störatome direkt an zwei benachbarte Siliciumatome gebunden vor (vgl. 6.5.). Basierend auf den Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit kann von gewissen elementspezifischen Verhältnissen Y_i/Y_{Si} gesprochen werden. Andererseits kennen wir beim interstitiellen Sauerstoff wie neuerdings auch beim substitutionellen Tellur die Gittersituation bereits recht gut. Eine Reihe eingehender Untersuchungen wird jedoch auf diesem Gebiet noch nötig sein, ehe man sich in die Lage versetzt sieht, ein lückenlos quantitatives Modell der Bindungsverhältnisse bei Y(Si) vorzulegen.

ANHANG Seite

1. Verzeichnis der verwendeten Symbole..... 108

2. Tab. 19: Thermodynamische Daten von Siliciumchalkogeniden..... 109

1. Standardbildungsenthalpien..... 109

2. Sublimationsenthalpien..... 115

3. Normalentropien..... 116

Verzeichnis der verwendeten Symbole

cl (≙ cal/grd mol)	Entropieeinheit
Cp	Molwärmefunktion einer Species
Δ Cp	Molwärmefunktion einer Reaktion
$\Delta G^{o}_{(298)}$	Gibbs´sche Enthalpie einer Species bei Normalbedingungen
$\Delta G^{o}_{(T)}$	Gibbs´sche Enthalpie einer Species bei der Temperatur T (p = latm)
ΔG^{o}_{R}	Gibbs´sche Reaktionsenthalpie bei Normalbedingungen
$\Delta G_{R(T)}$	Gibbs´sche Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T (p = latm)
$\Delta H^{o}_{f(298)}$	Standardbildungsenthalpie einer Species
$\Delta H^{o}_{(T)}$	Bildungsenthalpie einer Species bei der Temperatur T (p = latm)
$\Delta H^{o}_{R(298)}$	Raktionsenthalpie bei Normalbedingungen
$\Delta H_{R(T)}$	Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T (p = latm)
$\Delta H_{sub(298)}$	Sublimationsenthalpie bei Normalbedingungen
$\Delta H_{sub(T)}$	Sublimationsenthalpie bei der Temperatur T (p = latm)
$\Delta H^{+}_{f(298)}$	Atomare Standardbildungsenthalpie einer Species
S^{o}_{298}	Standardentropie
ΔS^{o}_{R}	Reaktionsentropie bei Normalbedingungen
λ	Gasphasenlöslichkeit

Tab. 19: Thermodynamische Daten von Siliciumchalkogeniden

1. Standardbildungsenthalpien

Verb.	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ [kcal / mol]	Bestimmungsmethode	Lit.
$SiS_2(f)$	- 38,8^{+}	Hydrolyse mit H_2O	4a,b
	- 59,9^{+}	Hydrolyse mit NaOH	32
	- 74,6	Hydrolyse mit NaOH	33
	- 43,2^{+}	Hydrolyse mit H_2O	34
	- 77,7	$\Delta H_{f(1100)}$ Schätzung dieses Wertes (vgl. dazu 37)	35
	- 54,3 $\pm$ 2,4	Verdampfungsverhalten von $SiS_2(f)$ $SiS_2(f) \longrightarrow SiS(g) + 0,5\ S_2(g)$	36
	- 52,6 $\pm$ 5	Dampfdruckbestimmung: Knudsen-Effusionszelle mit Massenspektrometer (Second Law Analysis)	37 38
	- 60,0 $\pm$ 3	Verdampfungsverhalten von $SiS_2(f)$ Massenspektrometer	39
	- 68,0	Thermochemische Berechnung	64

Verb.	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ [kcal / mol]	Bestimmungsmethode	Lit.
$SiS_2(g)$	19,0 ± 6	Berechnet aus $\Delta H_{sub(298)}$ $[SiS_2(f)]$ und $\Delta H^{o}_{f(298)}$ $[SiS_2(f)]$	58
	3,6	Dampfdruckmessung Berechnet aus $\Delta H_{sub(298)}$ $[SiS_2(f)]$ und $\Delta H^{o}_{f(298)}$ $[SiS_2(f)]$ aus 34 -eigene Korrektur von $\Delta H^{o}_{f(298)}$ $[SiO_2(f)]$	40
	2,9	$\Delta H^{o}_{f(0)}$: Berechnet am Modell des starren harmonischen Oszillators	41
	2,6	Berechnet $\Delta H^{o}_{f(298)} - \Delta H^{o}_{f(0)}$	42
	0,01	Berechnet am Modell des starren harmonischen Oszillators	43
	- 6,6	Schätzung über $Kp[SiS_2(f)]$	diese Arbeit

Verb.	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ [kcal / mol]	Bestimmungsmethode	Lit.
SiS(f)	- 20,8 ± 3	Dampfdruckbestimmung von SiS(f)	36
	- 38,4 ± 3	Berechnet aus $\Delta H_{sub(298)}$ [SiS(f)] und $\Delta H^{o}_{f(298)}$ [SiS(g)]	58
	- 64,4	Thermodynamische Schätzung auf graphischer Basis	44,45
SiS(g)	12,25	Gleichgewichtsstudien $ZnS(f) + Si(f) \rightarrow SiS(g) + Zn(g)$	35
	29,4 ± 2,4	Dampfdruckbestimmung von SiS(f) Berechnet aus $\Delta H_{R(298)}$: $0,5\ SiS_2(f) + 0,5\ Si(f)$ SiS(g)	38,56
	+ 26,3	Dampfdruckbestimmung von SiS(f)	40,46
	+ 27,7	Berechnet am Modell des starren harmonischen Oszillators	41
	+ 27,9 ± 2	Berechnet aus ausgewähltem Wert für $D^{o}_{(298)}$ [SiS(g)]: 147,7 ± 3 kcal/mol vgl. dazu [58]	58

Verb.	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ [kcal / mol]	Bestimmungsmethode	Lit.
SiS(g)	5,0	Schätzung über homologe Verbindungen	47
	24,9	Schätzung im Vergleich mit homologen Verbindungen	diese Arbeit
$SiSe_2$(f)	- 15,0 ± 0,5	Hydrolyse mit NaOH	32
	- 12,0		57
	- 35,0 ± 10	Schätzung im Vergleich mit ähnlichen Verbindungen	58
$SiSe_2$(g)	14,4 (0K)	Berechnet am Modell des starren harmonischen Oszillators	41
	39,3 ± 6	Berechnung aus der Reaktionsenthalpie der Reaktion $SiSe_2(g) \longrightarrow SiSe(g) + 0,5\ Se_2(g)$	58
	11,6	Schätzung über Kp [$SiSe_2$(f)]	diese Arbeit
SiSe(g)	21,1	Dampfdruckbestimmung von SiSe(f)	48
	52,1 ± 2,2	Dampfdruckbestimmung von SiSe(f)	36,46

Verb.	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ [kcal / mol]	Bestimmungsmethode	Lit.
SiSe(g)	31,2 (OK)	Berechnet am Modell des starren harmonischen Oszillators	41
	48,5 ± 5	Berechnet aus dem ausgewählten Wert für $D^{o}_{(298)}$: 116,7 ± 5	58
	33,0	Schätzung im Vergleich mit homologen Verbindungen	diese Arbeit
$SiTe_2(f)$	- 4,0	Verbrennung mit F_2 im Kalorimeter	49
$Si_2Te_3(f$	- 18,5 ± 5	Berechnung aus Dissoziationsdruckmessungen	58
$SiTe_2(g)$	50,3 ± 5	Berechnung aus Reaktionsenthalpie der Reaktion $SiTe_2(g) \rightarrow SiTe(g) + 0,5\ Te_2(g)$	58, vgl.39
	51,7 ± 4	Berechnung aus der Reaktionsenthalpie der Reaktion $Si(f) + Te_2(g) \rightarrow SiTe_2(g)$	58
		Bestimmung des Verdampfungsverhaltens von $Si_2Te_3(f)$ mit Massenspektrometer	50
	16,1 (OK)	Berechnung am Modell des starren harmonischen Oszillators	41

Verb.	$\Delta H^{o}_{f(298)}$ [kcal / mol]	Bestimmungsmethode	Lit.
SiTe(f)	- 190 ± 15	Verbrennung mit F_2 im Kalorimeter	51
SiTe(g)	33,0	Partialdruckbestimmung mit Hilfe der optischen Dichte	52
	52,5 ± 3	Berechnung aus dem ausgewählten Wert für $D^{o}_{(298)}$: 107 ± 3	58
	35,0 ± 5	Schätzung mit vergleichbaren Verbindungen	47
	34,8 (0K)	Berechnung am Modell des starren harmonischen Oszillators	41
	31,7 ± 1	Bestimmung des Verdampfungsverhaltens von Si_2Te_3 mit Massenspektrometer	50
	51,3	Schätzung im Vergleich mit homologen Verbindungen	diese Arbeit

+) für $\Delta H^{o}_{f(298)}[SiO_2(f)]$ wurde bei der Berechnung ein zu niedriger Wert eingesetzt

2. Sublimationsenthalpien

Verb.	$\Delta H_{sub(298)}$ [kcal / mol]	Bestimmungsmethode	Lit.
$SiS_2(f)$	70,0 ± 3	Massenspektrometrische Messung	39
	63,6	Eigene Berechnung aus $\Delta H_{sub(1000)}$ $[SiS_2(f)]$	40
	53,4	Berechnung aus $\Delta H^o_{f(298)}$ $[SiS_2(f)]$ = - 60,0 [39] und $\Delta H^o_{f(298)}$ $[SiS_2(g)]$ = - 6,6	diese Arbeit
SiS(f)	66,3 ± 3	Massenspektrometrische Messung	39
	50,2 ± 3	Dampfdruckbestimmung von SiS(f)	36
$SiSe_2(f)$	46,6	Berechnung aus $\Delta H^o_{f(298)}$ $[SiSe_2(f)]$ = - 35,0 und $\Delta H^o_{f(298)}$ $[SiSe_2(g)]$ = 11,6	diese Arbeit

3. Normalentropien

Verb.	$S^{o}_{(298)}$ [cal/grd mol]	Bestimmungsmethode	Lit.
$SiS_2(f)$	18,0 ± 2,2	Dampfdruckmessung von $SiS_2(f)$	36
	19,2		59
	14,5 ± 2	Schätzung	53
	16,5 ± 2	Schätzung im Vergleich mit ähnlichen Verbindungen	58
$SiS_2(g)$	61,1	Eigene Berechnung aus $\Delta H_{sub(298)}$ [$SiS_2(f)$]	40
	60,9	Theoretische Berechnung	41
	60,1	Schätzung im Vergleich mit analogen Verbindungen	58
		Berechnung aus Molekülkonstanten spektroskopischer Messungen	54
SiS(f)	13,1	Schätzung bezogen auf kristallines SiS	43
	15,7	Korrektur des Wertes von [43] für amorphes SiS	36
SiS(g)	46 ± 9,3	Dampfdruckmessung von SiS(f)	40,46

Verb.	$S^{o}_{(298)}$ [cal/grd mol]	Bestimmungsmethode	Lit.
SiS(g)	53,4	Berechnung aus Molekülkonstanten spektroskopischer Messungen	54,55
$SiSe_2$(f)	22,5 ± 3	Schätzung im Vergleich mit $S^{o}_{(298)}$ für SiS_2(f)	58,59
$SiSe_2$(g)	66	Schätzung	58
	66,6	Theoretische Berechnung	41
SiSe(g)	54,1 ± 0,5	Dampfdruckbestimmung von SiSe(f)	46
	56,2 ± 0,3	Berechnung aus Molekülkonstanten spektroskopischer Messungen	54
	56,9	Schätzung im Vergleich homologer Verbindungen	diese Arbeit
Si_2Te_3(f)	40 ± 4	Schätzung im Vergleich mit mehreren Telluriden	50
	39,5 ± 5	Schätzung mit Additivitätsregeln	53
	45 ± 5	Schätzung im Vergleich mit TiS_2(f) und SiO_2(f)	58

Verb.	$S^{o}_{(298)}$ [cal/grd mol]	Bestimmungsmethode	Lit.
$SiTe_2(g)$	69,3	Schätzung	39
	69,5	Schätzung	58
	70,0	Schätzung im Vergleich mit homologen Verbindungen	diese Arbeit
SiTe(g)	59,5	Schätzung im Vergleich mit homologen Verbindungen	47
	58,2 $\pm$ 0,3	Berechnung aus Molekülkonstanten spektroskopischer Messungen	54
	59,3	Schätzung im Vergleich mit homologen Verbindungen	diese Arbeit

Literaturverzeichnis

1. J. J. Berzelius, Pogg. Ann. Phys. Chem. 1, 169 (1824)

2. E. Zintl, K. Loosen, Z. Phys. Chem. A174, 301 (1935)

3. W. Büssem, H. Fischer, E. Gruner, Naturwissensch. 43, 740 (1935)

4. P. Sabatier, a) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 90, 819 (1880), b) Ann. Chim. Phys. 22, 94 (1881), c) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 113, 132 (1891), d) Bull. Soc. Chim. 6, 219 (1891)

5. A. Weiß, A. Weiß, a) Z. Naturforsch. 7b, 483 (1952), b) Z. anorg. allgem. Chem. 276, 95 (1954), c) Z. Naturforsch. 8b, 104 (1953), d) Z. anorg. allgem. Chem. 273, 124 (1953)

6. A. Weiß, A. Weiß, IUPAC Colloquium, Münster, Westf. (1954)

7. R. Hillel, J. Cueilleron, Bull. Soc. Chim. France 2, 394 (1971)

8. J. W. Rau, C. R. Kannewurf, J. Phys. Chem. Solids 27, 1097 (1966)

9. P. Grigoriadis, J. Stoemenos, J. Mat. Sci. 13, 483 (1978)

10. K. Taketoshi, S. Yashikawai, K. Hamano, NHK Gijutsu Kenkyu 26, 172 (1974)

11. A. P. Lambros, N. A. Economou, Phys. Stat. Sol. 57, 793 (1973)

12. L. G. Bailey, J. Phys. Chem. Solids 27, 1593 (1966)

13. T. G. Davey, E. H. Baker, J. Mat. Sci. 15, 1601 (1980)

14. K. Ploog, W. Stetter, A. Nowitzky, E. Schönherr, Mat. Res. Bull. 11, 1143 (1976)

15. M. Thimann, Dissertation, Universität Berlin (1927)

16. E. Thiede, M. Thimann, Ber. Dtsch. Chem Ges. 59, 1703 (1926)

17. E. J. Kohlmeyer, H. W. Retzlaff, Z. anorg. allgem. Chem. 261, 248 (1950)

18. W. C. Schumb, H. J. Bernard, J. Am. Chem. Soc. 77, 904 (1955)

19. M. S. Silverman, J. R. Soulen, Inorg, Chem. 4, 129 (1965)

20. C. T. Prewitt, H. S. Young, Science 149, 535 (1965)

21. E. A. Hauschild, C. R. Kannewurf, J. Phys. Chem. Solids 30, 353 (1969)

22. E. Mooser, W. B. Pearson, J. Electron. 1, 629 (1956)

23. G. E. A. Bartsch, H. Bromme, J. Non-Cryst. Sol. 591 (1977)

24. A. S. Berezhnoi in "Silicon and its Binary Systems", Consultants Bureau, New York (1960)

25. M. A. Colson, a) C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 94, 1526 (1882), b) Bull. Soc. Chim. FRance 38, 56 (1882)

26. H. H. Emons, P. Hellmond, Z. anorg. allgem. Chem. 341, 78 (1965)

27. A. Weiß, private Mitteilung

28. H.H. Emons, S. Möhlenreich, Z. Chem. 8, 31 (1968)

29. H.H. Emons, L. Theisen, Z. anorg. allgem. Chem. 361, 321 (1968)

30. K. Smirous, L. Stourac, J. Bednar, Czech. J. Phys. 7, 120 (1957)

31. P. G. Perkins, Rev. Romaine Chim. 18, 1501 (1973)

32. H. Gabriel, C. Alvarez-Tostado, J. Am. Chem. Soc. 74, 262 (1952)

33. N. J. Matskevich, L. E. Gorsh, Vses. Konf. Kalorim. 1, 33 (1977)

34. P. Rocquet, M. F. Ancey-Moret, Bull. Soc. Chim. France 21, 1038 (1954)

35. T. Rosenquist, K. Tungesvik, Trans. Farad. Soc. 67, 2945 (1971)

36. J. J. Byerley, W. K. Teo, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 2195 (1973)

37. R. J. Fruehan, E. T. Turkdogan, Met. Trans. 2, 895 (1971)

38. W. K. Teo, Ph. D. Thesis, University of Waterloo (1972)

39. J. Drowart. R. Colin, Tech. Note, No. 10, 15, Contract AF-61 (052)-225 (1963)

40. L. Theisen, Dissertation, Merseburg (1970)

41. M. J. Dronjuk, Nawiprowidnikowi materiali (= Halbleiter 48, 27 (1970)

42. G. A. Berezovskii, L. E. Gorsh, I. E. Pankov, Zh. Fiz. Khim. 53, 2966 (1979)

43. I. I. Nazarenko, O. V. Dorofeeva, Deposited Doc. VINITI, 3144 (1978)

44. R. Rasch, Glas-Email-Keramo-Technik 20, 297 (1969)

45. R. Rasch, Chem. Ztg. 97, 146 (1973)

46. H. H. Emons, L. Theisen, Monatshefte f. Chem. 103, 62 (1972)

47. E. Sirtl, Z. Naturf. 31a, 2001 (1966)

48. G. P. Ustyngov, E. G. Bezebrazov, Y. M. Mareev, Neorg. Mater. 6, 2187 (1970)

49. J. Bousquet, J. Carré, P. Claudy, P. Provencal, J. Thonrey, J. Chim. Phsicochim. Biol. No.(11-12), 1579 (1973)

50. G. Exsteen, J. Drowart. A. Vander-Anwera-Malieu, R. Callaerts, J. Phys. Chem. 71, 4130 (1967)

51. J. Bousquet, J. Carré, P. Provencal, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 71, 854 (1974)

52. R. F. Brebrick, J. Chem. Phys. 49, 2584 (1968)

53. W. M. Latimer, J. Nucl. Chem. Soc. 73, 1480 (1951)

54. K. K. Kelley, E. G. King, U. S. Dep. Interior, Bur. Mines Bull. 592 (1961) in "Contribution to the Data

on Theoretical Metallurgy XIV. Entropies of the Elements and Inorganic Compounds"

55. B. J. Mc. Bride, S. Heimel, J. G. Ehlers, S. Gordon, Nat. Aero Space Admin. BASP-3001, Washington D. C. (1963)

56. J. J. Byerley, W. K. Teo, Met. Trans. 4, 419 (1973)

57. G. Herfurth in "Umgang mit Zufallsgrößen", Teil I, BSBBG Leipzig, Teubner (1970)

58. K. Mills in "Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides, Tellurides" (Butherwords, London 1974)

59. O. Kubaschewsky, E. L. Evans, C. B. Alcoock in "Metallurgical Thermochemistry", 5. Aufl. (Pergamon Press, 1979)

60. JANAF-Tables, Thermochemical Tables, Second Edition, NSRDS-NBS 37, 1971, Supplement 1974, 1975

61. Richardson, Jeffes, J. Iron Steel Inst. 171, 165 (1952)

62. J. Barin, O. Knacke in" Thermochemical Properties of Inorganic Substances", (Springer-Verlag, Berlin, 1973), Ergänzungsband (1977)

63. H. Oppermann, Wissensch. und Fortschr. 30, 23 (1980)

64. H. Oppermann, E. Wolf, Mitteilungsbl. Chem. Ges. der DDR 26, 249 (1979)

65. H. Schäfer in "Chemische Transportreaktionen",

(Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1962)

66. R. Nitsche, Fortschr. Miner. 44, 231 (1967)

67. E. Schönherr in "Crystals, Growth, Properties and Applications", Vol. 2 (Springer-Verlag, Berlin 1980)

68. E. Sirtl in "Zur Abscheidung strukturbedingter Halbleiter aus der Gasphase", Habilitationsschrift, LMU München (1967)

69. L. P. Hunt, E. Sirtl, J. Elctrochem. Soc. 119, 1741 (1972)

70. L. P. Hunt, E. Sirtl, J. Electrochem. Soc. 120, 806 (1973)

71. T. L. Chu, R. L. Tallman, J. Electrochem. Soc. 111, 1306 (1964)

72. P. Rai-Choudhury, A. J. Noreika, J. Electrochem. Soc. 116, 539 (1969)

73. Siemens AG a) Deutsches Patent 1273484 (angem. 1. Aug. 1963), b) US Patent 3,290,181 (angem. 30. Juli 1964)

74. A. V. Sandulova, P. S. Bogojavlensky, M. J. Dronjuk, Dokl. Akad. Nauk SSR 153, 82 (1963)

75. V. E. Kosenko, B. A. Nesterenko, Sov. Phsysics-Solid State 3, 484 (1961)

76. S. Fischler in "Metallurgy of Advanced Electronic Materials" (Metallurgical Society Conferences, Vol. 21, Interscience, New York-London, p. 273 (1963))

77. P. D. Braun, W. Kosak, J. Cryst. Growth 45, 118 (1978)

78. E. Sirtl, J. Phys. Chem. Solids 24, 1285 (1963)

79. F. H. Nicoll, J. Electochem. Soc. 110, 1165 (1963)

80. J. Choy, private Mitteilung

81. A. Weiß, private Mitteilung

82. D. W. Shaw in "Crystal Growth" - Theory and Technics, Vol. I (Ed. C. H. L. Goodman, Plenum Press, London-New York, 1974)

83. E. H. Hall, J. H. Broehl, Battelle Memorial Institute, Columbus Laboratories
Program provided by J. W. Blocher Jr.,
Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio

84. R. O. Carlson. R. N. Hall, E. M. Pell, J. Phys. Chem. Solids 8, 81 (1959)

85. M. S. Yunnusov, M. Karimov, Ser. Fiz-Mat. Nauk. 80 (1978)

86. L. L. Rosier, Dissertation, Urbana-Champaign, Ph. D., Illinois (19707

87. T. Shimizu, K. Minami, a) Memoirs of the Faculty of Technology, Kanazawa University 6. 303 (1971),
b) Phys. Stat. Sol. (b), 62, 585 (1974)

88. L. L. Rosier, C. T. Sah, a) J. Appl. Phys. 42, 4000 (1971), b) Solid-State Electronics 14, 41 (1971)

89. O. Engström, H. G. Grimmeiss, J. Appl. Phys. 47, 4090 (1976)

90. P. Migliorato, A. W. Vere, C. T. Elliott, Appl. Phys. 11, 295 (1976)

91. P. Migliorato, C. T. Elliott, Solid-State Electronics 21, 443 (1978)

92. N. Sclar, Infrared Phys. 16, 435 (1976)

93. W. H. Kleiner, W. E. Krag, Phys. Rev. Lett. 25, 1490 (1970)

94. W. E. Krag, H. J. Zeiger, Phys. Rev. Lett. 8, 485 (1962)

95. W. E. Krag, W. H. Kleiner, H. J. Zeiger, S. Fischler, J. Phys. Soc. Jap. Suppl. 21, 230 (1966)

96. R. Y. Koyama, W. E. Phillips, D. R. Myers, Y. M. Liu, Solid-State Electronics 21, 953 (1978)

97. C. T. Sah, T. H. Ning, L. L. Rosier, L. Forbes, Solid State Comm. 9, 917 (1971)

98. D. L. Camphausen, R. J. Sladek, Bull. Am. Phys. Sol. 13, 406 (1968)

99. D. L. Camphausen, H. M. James, R. J. Sladek, Phys. Rev. B2, 2, 1899 (1970)

100. A. A. Lebedev, A. T. Mamadahinov, N. A. Sultanov, Sov. Phys.-Semicond. 5, 17 (1971)

101. A. A. Lebedev, N. A. Sultanov, V. M. Tuchkevich, Sov. Phys.-Semicond. 5, 25 (1971)

102. A. A. Lebedev, A. T. Mamadahinov, S. Makhkamov, Sov. Phys.-Semicond. 8, 169 (1974)

103. K. D. Glinchuk, A. D. Denisova, N. M. Litovchenko, Sov. Physics-Solid State 7, 2963 (1966)

104. N. T. Bagraev, L. S. Vlasenko, A. A. Yusupov, Fiz. Tverd. Tela, 21 , 285 (1979)

105. G. W. Ludwig, Phys. Rev. 137A, 1520 (1965)

106. D. R. Myers, W. E. Phillips, J. Electr. Mat. 8, 781, (1979)

107. M. J. King, S. D. Brotherton, G. Parker, P. Blood, 9th. European Solid State Device Research Conference (ESSDERC´79), Symposium-Session A13 (1979)

108. H. G. Grimmeiss, E.Janzén, B. Skarstam, J. Appl. Phys. 51, 4212 (1980)

109. E. P. Savin, Fiz. Tekh. Poloprovodn. 13, 833 (1979)

110. R. A. Forman, Appl. Phys. Lett. 37, 776 (1980)

111. S. Fischler, J. Appl. Phys. 33, 1615 (1962)

112. H. G. Grimmeiss, E. Janzén, B. Skarstam, (wird im J. Appl. Phys. veröffentlicht)

113. H. G. Grimmeiss, B. Skarstam, Phys. Rev. B 23, 1947 (1981)

114. N. S. Zhadanovich, Y. J. Kozlov, Sov. Phys.-Semicond. 10, 1102 (1976)

115. W. Fahrner, A. Goetzberger, Appl. Phys. Lett. 21, 329 (1972)

116. Ch.-S. Kim, E. Ohta, M. Sakata, Jap. J. Appl. Phys. 18, 909 (1979)

117. Ch.-S. Kim, M. Sakata, Jap. J. Appl. Phys. 18, 247 (1979)

118. H. R. Vydyanath, J. S. Lorenzo, F. A. Kröger, J. Appl. Phys. 49, 5928 (1978)

119. H. G. Grimmeiss, E. Janzén, B. Skarstam, J. Appl. Phys. 51, 3740 (1980)

120. A. S. Lyutovich, V. P. Prutkin, V. M. Mikaélyem, D. S. Gatitulina, Zh. V. Abramova, Sov. Phys. Semicond. 2, 728 (1968)

121. N. S. Zhadanovich, Y. J. Kozlov, Sov. Phys. Semicond. 9, 1049 (1976)

122. J. de Bruyn, G. Langouche, M. van Rossum, M. de Potter, R. Coussement, Phys. Lett. 73A, 356 (1979)

123. S. U. Campisano, P. Baeri, M. G. Grimaldi, G. Forti, E. Rimini, J. Appl. Phys. 51, 3968 (1980)

124. C. B. Collins, R. O. Carlson, Phys. Rev. 10 , 1409 (1957)

125. H. G. Grimmeiss, E. Janzén, H. Ennen, O. Schirmer J. Schneider, R. Wörner, C. Holm, E. Sirtl, P. Wagner, Phys. Rev. (im Druck)

126. J. C. Swartz, D. H. Lemmon, R. N. Thomas, Solid State Comm. 36, 331 (1980)

127. F. Richou,G.Pelons, D. Lecrosuier, Appl. Phys. Lett. 31, 525 (1977)

128. A. G. Milnes in "Deep Level Impurities in Semiconductors" (Interscience, New York, 1973)

129. V. M. Glazlov, V. S. Zemskov in "Physicochemical Principles of Semiconductors" (Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1968)

130. B. L. Sharma, Dissertation, Dehli, Indien (1970)

131. P. Wagner (MPI-Stuttgart), priv. Mitteilung

132. J. Schneider (IAF-Freiburg), priv. Mitteilung

133. D. V. Lang, J. Appl. Phys. 45, 3023 (1974)

134. H. J. Hrostowski, R. H. Kaiser, Phys. Rev. Lett. 1, 199 (1958)

135. D. Helmreich, E. Sirtl in "Semicond. Silicon", 626 (1977)

136. L. Pauling in "Die Natur der chemischen Bindung" (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968)

137. W. Kaiser, H. L. Frisch, H. Reiss, Phys. Rev. 112, 1546 (1958)

Lebenslauf

05. Dez. 1950	geboren in Mitterteich
Sep. 1957 - Juli 1961	Besuch der Volksschule in Mitterteich
Sep. 1961 - Juni 1970	Besuch des Stiftland-Gymnasiums in Tirschenreuth
Juni 1970	Schulabschluß mit Reifeprüfung in Tirschenreuth
01. Juli 1970 - 31. Dez. 1971	Wehrdienst in Mittenwald, Ausscheiden als Fähnrich
WS 1971	Beginn des Chemiestudiums an der Ludwig-Maximilian Universität in München
Juli 1974	Diplom-Vorprüfung
Okt. 1976	Diplom-Hauptprüfung
Nov. 1976 - Juli 1977	Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Weiß am Anorganisch-Chemischen Institut
Sep. 1977 - Dez. 1980	Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. E. Sirtl im Consortium f. elektrochem. Ind. in München
07. Juni 1980	Verehelichung mit Köchin Andrea Auer aus Inzing
14. Okt. 1980	Geburt eines Sohnes Hans
Ab. Jan. 1981	Angestellt bei der Heliotronic, Forschungs- und Entwicklungsgesellschaft für Solarzellengrundstoffe mbH, in Burghausen